

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**POSIBLE USO DE LA POLIACRILAMIDA Y COPOLÍMEROS ACRÍLICOS
COMO AGENTES DE INVERSIÓN DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Fátima
Paulette Abreu Da Silveira, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Septiembre, 2011

RESUMEN

Se estudió la influencia de la poliacrilamida, sintetizada vía aniónica y diferentes copolímeros acrílicos, sintetizados vía radicales libres, en la inversión de emulsiones de agua en crudo de una muestra de crudo pesado-extrapesado procedente del campo laboral y residencial San Tomé perteneciente a PDVSA ubicado a unos 14 km de El Tigre, Estado Anzoátegui. Se modificó una serie de parámetros, como lo son la concentración de la solución polimérica, el pH y la temperatura a la que se llevó a cabo los ensayos, con la finalidad de obtener una formulación para que ocurra la inversión de la emulsión de agua en crudo y, que a su vez, posea una estabilidad adecuada para poder ser realizado el bombeo y transporte de la emulsión de su lugar de origen al centro en el cual se realizará la separación del crudo del agua.

Se encontró que el pH y la temperatura a la cual se realizan los ensayos de inversión de la emulsión de agua en crudo, influye en un grado muy elevado sobre la obtención de las emulsiones de crudo en agua, observándose un mejor comportamiento a pH neutro y alcalino a una temperatura de 25 °C. A medida que aumenta la temperatura del sistema, la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua disminuye. La estabilidad de las emulsiones se estudió midiendo el tiempo que tardaba en ocurrir la coalescencia de las gotas dispersas de crudo en agua. Se observó que la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua aumenta a medida que se adiciona monómero con características hidrofóbicas a los copolímeros, hasta llegar un punto en el que la presencia de mayores cantidades de este monómero lo que hizo fue disminuir la estabilidad de estas emulsiones. La caracterización de los polímeros obtenidos se realizó mediante espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA) y se determinó su temperatura de transición vítrea (Tg) mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
	2.1. Petróleo.....	3
	2.2. Fosas petroleras.....	4
	2.3. Emulsiones.....	6
	2.4. Formación de las emulsiones.....	8
	2.5. Estabilidad de las emulsiones.....	10
	2.6. Mecanismos de estabilización de emulsiones.....	11
	2.7. Mecanismos de desestabilización de emulsiones.....	15
	2.8. Inversión de emulsiones.....	17
	2.8.1. Teorías simples del fenómeno de inversión de emulsiones.....	17
	2.8.2. Mecanismos de inversión.....	18
	2.8.3. Efectos de la temperatura.....	19
	2.9. Emulsiones múltiples.....	20
	2.10. Surfactantes.....	20
	2.11. Clasificación de los surfactantes.....	22
	2.12. Propiedades de las soluciones de surfactantes.....	23
	2.12.1. Carácter anfífilo.....	24
	2.12.2. Adsorción.....	25
	2.12.3. Asociación.....	26
	2.13. Micelas.....	26
	2.14. Tensión superficial e interfacial.....	29
	2.15. Poliacrilamida.....	31
III.	OBJETIVOS.....	35
	3.1. Objetivos generales.....	35
	3.2. Objetivos específicos.....	35

IV.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
4.1.	Secado de solventes.....	36
4.2.	Reactivos y solventes.....	36
4.3.	Equipos.....	37
4.4.	Síntesis del tert-butóxido de litio.....	37
4.5.	Síntesis de la poliacrilamida.....	38
4.6.	Síntesis de los copolímeros de acrilamida-2-hidroxietyl-metacrilato.....	40
4.7.	Características de la muestra.....	42
4.8.	Ensayos previos con la muestra de crudo.....	44
4.9.	Ensayos con la muestra bajo la influencia de los polímeros y copolímeros sintetizados.....	45
V.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
5.1.	Síntesis del tert-butóxido de litio.....	48
5.2.	Síntesis de la poliacrilamida.....	48
5.3.	Síntesis de los copolímeros acrilamida-2-hidroxietyl-metacrilato.....	50
5.4.	Caracterización de los polímeros y copolímeros sintetizados.....	52
5.4.1.	Caracterización de los productos por infrarrojo.....	53
5.4.2.	Peso molecular viscosimétrico.....	63
5.4.3.	Composición acrilamida/2-hidroxietil-metacrilato de los copolímeros sintetizados vía radical libre.....	68
5.4.4.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	72
5.4.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	74
5.5.	Características de la muestra.....	76
5.6.	Ensayos previos con la muestra de crudo.....	78
5.7.	Ensayos con la muestra bajo la influencia de los polímeros y copolímeros sintetizados.....	79
VI.	CONCLUSIONES.....	91
VII.	RECOMENDACIONES.....	92
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

IX.	ANEXOS.....	98
	Anexo 1. Cálculo del rendimiento experimental del tert-butóxido de litio.....	98
	Anexo 2. Cálculo de rendimiento experimental de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	98
	Anexo 3. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida usada como referencia.....	99
	Anexo 4. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1% m/m iniciador/monómero.....	99
	Anexo 5. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1,5% m/m iniciador/monómero.....	99
	Anexo 6. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 2% m/m iniciador/monómero.....	100
	Anexo 7. Cálculo del peso molecular viscosimétrico de la poliacrilamida usada como referencia.....	100
	Anexo 8. Análisis termogravimétrico de la poliacrilamida usada como referencia.....	101
	Anexo 9. Análisis termogravimétrico del poli-2-hidróxietil-metacrilato usado como referencia.....	101
	Anexo 10. Análisis termogravimétricos de los diferentes productos poliacrilamida obtenidos vía aniónica y su comparación con la poliacrilamida usada como referencia.....	102
	Anexo 11. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato 95/5 obtenidos vía radical libre.....	102
	Anexo 12. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato 90/10 obtenidos vía radical libre.....	103

Anexo 13. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato 85/15 obtenidos vía radical libre.....	103
Anexo 14. Espectro infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1 % m/m con respecto al iniciador.....	104
Anexo 15. Espectro infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1,5 % m/m con respecto al iniciador.....	104
Anexo 16. Espectro infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 2 % m/m con respecto al iniciador.....	105
Anexo 17. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.....	105
Anexo 18. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.....	106
Anexo 19. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.....	106
Anexo 20. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.....	107
Anexo 21. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.....	107
Anexo 22. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.....	108
Anexo 23. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.....	108

Anexo 24. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.....	109
Anexo 25. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.....	109
Anexo 26. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,5 % m/v, pH 10 y temperatura de 25 °C.....	110
Anexo 27. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,0 % m/v, pH 7 y temperatura de 25 °C.....	111
Anexo 28. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 0,5 % m/v, pH 10 y temperatura de 25 °C.....	112
Anexo 29. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,5 % m/v, pH 7 y temperatura de 25 °C.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Interpretación dinámica de la regla de Bancroft.....	8
Figura 2. Micela de tipo S_1	12
Figura 3. Micela de tipo S_2	12
Figura 4. Estructuras propuestas por Winsor (1954) para el caso $R = 1$. Estructura laminar plana (a) y estructura flexible S_1/S_2 (b).....	13
Figura 5. Mecanismos de desestabilización que afectan a las emulsiones.....	15
Figura 6. Representación de la transformación de aceite en agua a una emulsión de agua aceite y viceversa bajo la influencia de electrolitos antagonistas.....	18
Figura 7. Emulsión múltiple de W/O/W.....	19
Figura 8. Estructura típica de los surfactantes.....	21
Figura 9. Estructura molecular de algunos surfactantes.....	21
Figura 10. Ubicación de las moléculas de surfactantes en la interfase.....	24
Figura 11. Geometría de las micelas.....	27
Figura 12. Tipos de agregados micelares.....	28
Figura 13. Variación de la conductividad eléctrica de la solución de un surfactante en función de su concentración.....	29
Figura 14. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración del surfactante.....	29
Figura 15. Estructura de la poliacrilamida.....	33
Figura 16. Síntesis de la poliacrilamida.....	33
Figura 17. Ubicación geográfica del campo petrolero de San Tomé, El Tigre, Estado Anzoátegui.....	43
Figura 18. Espectro de infrarrojo de la acrilamida.....	53
Figura 19. Espectro de infrarrojo de la poliacrilamida comercial.....	54
Figura 20. Espectros infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica y su comparación con el espectro de la poliacrilamida usada como referencia.....	56

Figura 21. Espectro de infrarrojo del poli-2-hidroxietil-metacrilato sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.....	57
Figura 22. Espectro de infrarrojo del 2-hidroxietil-metacrilato.....	59
Figura 23. Espectros infrarrojo de los copolímeros 95/5 sintetizados vía radical libre...60	60
Figura 24. Espectros infrarrojo de los copolímeros 90/10 sintetizados vía radical libre..61	61
Figura 25. Espectros infrarrojo de los copolímeros 85/15 sintetizados vía radical libre..62	62
Figura 26. Curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida usada como referencia.....	64
Figura 27. Curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	65
Figura 28. Espectro infrarrojo de la parte soluble de los productos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre.....	67
Figura 29. Espectro infrarrojo de la parte insoluble de los productos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre.....	68
Figura 30. Curva de calibración para determinación de composición de los copolímeros.....	69
Figura 31. Variación de la composición de los copolímeros sintetizados vía radical libre con respecto a la cantidad de iniciador.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solventes empleados durante las síntesis.....	36
Tabla 2. Masa de litio metálico y volumen de tert-butanol empleado durante la síntesis del tert-butóxido de litio.....	37
Tabla 3. Masas empleadas de acrilamida y tert-butóxido de litio durante la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica.....	38
Tabla 4. Masas empleadas de acrilamida y tert-butóxido de litio durante las reacciones previas para verificar la temperatura de reacción más adecuada para la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica.....	39
Tabla 5. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidroxietyl-metacrilato y tert-butóxido de litio durante la síntesis de los copolímeros vía aniónica.....	40
Tabla 6. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidróxietyl-metacrilato y persulfato de sodio durante la reacción utilizada como prueba para la síntesis de los copolímeros vía radical libre.....	41
Tabla 7. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidróxietyl-metacrilato y persulfato de sodio durante la síntesis de los copolímeros vía radical libre.....	42
Tabla 8. Masa de las alícuotas tomadas de muestra y volumen de tolueno empleado durante la caracterización de la muestra.....	44
Tabla 9. Secuencia llevada a cabo durante la realización de los ensayos previos con la muestra sin presencia de los polímeros sintetizados.....	45
Tabla 10. Parámetros a modificar durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo.....	45
Tabla 11. Variación de la concentración del polímero durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	46
Tabla 12. Variación del pH durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	46

Tabla 13. Variación de la temperatura durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	47
Tabla 14. Masa de tert-butóxido de litio obtenida y rendimiento obtenido durante su síntesis.....	48
Tabla 15. Rendimientos obtenidos durante los ensayos realizados para la optimización de la temperatura de la reacción de polimerización.....	49
Tabla 16. Resultados obtenidos durante la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica...	49
Tabla 17. Rendimientos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía aniónica entre la acrilamida y el 2-hidroxietil-metacrilato a 60°C.....	51
Tabla 18. Rendimientos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre entre la acrilamida y el 2-hidroxietil-metacrilato a 60°C.....	52
Tabla 19. Bandas observadas en el espectro de la acrilamida.....	54
Tabla 20. Bandas observadas en el espectro de la poliacrilamida comercial.....	55
Tabla 21. Bandas observadas en el espectro del poli-2-hidroxietil-metacrilato sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.....	58
Tabla 22. Bandas observadas en el espectro del 2-hidroxietil-metacrilato.....	59
Tabla 23. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato (95:5 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.....	61
Tabla 24. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato (90:10 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.....	62
Tabla 25. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato (85:15 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.....	63
Tabla 26. Peso molecular en masa y peso molecular viscosimétrico de la poliacrilamida de referencia.....	64
Tabla 27. Viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.....	65
Tabla 28. Resultados obtenidos durante los ensayos de solubilidad de los copolímeros.....	66

Tabla 29. Datos empleados durante la elaboración de la curva de calibración para la determinación de la composición de acrilamida y 2-hidróxietil-metacrilato presente en los copolímeros sintetizados vía radical libre.....	69
Tabla 30. Composición de los copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato sintetizados vía radical libre.....	70
Tabla 31. Temperatura de descomposición de los polímeros empleados como referencia durante la síntesis de los polímeros y copolímeros objeto de estudio.....	72
Tabla 32. Temperatura de descomposición de los polímeros y copolímeros sintetizados.....	73
Tabla 33. Temperatura de transición vítrea de los polímeros empleados como referencia durante la síntesis de los polímeros y copolímeros objeto de estudio.....	75
Tabla 34. Temperatura de transición vítrea de los polímeros y copolímeros sintetizados.....	75
Tabla 35. Relación existente entre el agua no emulsionada y crudo en la muestra.....	76
Tabla 36. Contenido de sedimentos presente en el agua no emulsionada de la muestra de crudo.....	77
Tabla 37. Relación existente entre la cantidad de sedimentos y agua emulsionada presente en el crudo.....	77
Tabla 38. Resultados obtenidos durante la realización de los ensayos previos con la muestra de crudo sin presencia de los polímeros sintetizados.....	78
Tabla 39. Influencia de la concentración de la solución de poliacrilamida sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.....	80
Tabla 40. Influencia del pH de la solución de poliacrilamida sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.....	81
Tabla 41. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando poliacrilamida como surfactante.....	81

Tabla 42. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.....	83
Tabla 43. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.....	84
Tabla 44. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 como surfactante.....	84
Tabla 45. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.....	86
Tabla 46. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.....	86
Tabla 47. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 como surfactante.....	87
Tabla 48. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 85/15 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.....	88
Tabla 49. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 85/15 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.....	89
Tabla 50. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 como surfactante.....	89

I. INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes de energía en el mundo es el petróleo. Cabe destacar que Venezuela se encuentra entre los principales países productores y exportadores de crudo en el mundo. Por décadas, los desechos de hidrocarburos obtenidos durante la exploración y producción de los pozos petroleros fueron vertidos en fosas. Con la prohibición de las fosas petroleras a nivel internacional por el impacto ambiental que éstas causan, las empresas productoras de petróleo se han visto en la necesidad de iniciar investigaciones científicas con el fin de efectuar el saneamiento de las zonas afectadas ⁽¹⁾. Las emulsiones han sido objeto de investigación en los últimos años en la industria petrolera, teniendo como objetivo más importante el de facilitar la recuperación y procesamiento industrial de crudo.

El interés, en general, en el estudio de las emulsiones está basado en una inmensa cantidad de productos de uso diario como las cremas para el cuidado personal, pinturas de labios, productos agroquímicos como lo son pesticidas e insecticidas, algunos alimentos como la leche, mantequilla y helados, lubricantes de metales y aceites para procesamiento textil ⁽²⁾, de allí la importancia de las diferentes publicaciones y estudios realizados a fondo de todos los aspectos relacionados con las emulsiones y con el papel de los surfactantes en las mismas.

Por otro lado, en la última década, el interés en las emulsiones se ha centrado en el estudio de la inversión de las mismas, esto significa que, por ejemplo, una emulsión originalmente de aceite en agua pasa a ser a una emulsión de agua en aceite o viceversa, bien sea por la modificación de la afinidad del surfactante, o por el cambio en la composición o factores físicos en el sistema ⁽³⁾.

El crudo forma emulsiones estables con el agua en los pozos petroleros por la presencia de surfactantes naturales en el mismo, por lo que, éstas se encuentran también en las fosas petroleras. En la presente investigación, se propone el uso de polímeros y copolímeros no iónicos, como la poliacrilamida y el copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato, con el fin de ser empleados como agentes de inversión de emulsiones de agua en crudo que existen en las fosas petroleras, ya que, de esta manera, se conseguiría una menor viscosidad, lo que facilitaría el retiro de los desechos de crudo de éstas.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Petróleo

La palabra petróleo, *petro* = roca y *oleum* = aceite, gramaticalmente hablando por su sentido etimológico, significa aceite de roca. Al analizar este aceite, se encontrará una extensa variedad de compuestos formados por hidrógeno y carbono denominados **hidrocarburos**. Los hidrocarburos pueden ser gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos. Generalmente, posee un color oscuro y, además de ser una mezcla de hidrocarburos, suele contener compuestos con azufre y oxígeno.

El comienzo de la explotación del petróleo fue en el año 1859 y con ello se iniciaron las investigaciones correspondientes a esta área ^{(4), (5)}. Existen diversas teorías que tratan de explicar el origen del petróleo, las cuales son las teorías inorgánicas y las teorías orgánicas.

Las **teorías inorgánicas** señalan que el petróleo se forma por reacciones netamente químicas. No existe intervención de agentes de origen vegetal y/o animal.

Las **teorías orgánicas** señalan que el petróleo se forma por la descomposición de residuos vegetales o animales. Actualmente, esta es la teoría aceptada por los expertos en el área. Hay científicos que proponen que el origen del petróleo es de tipo vegetal y otros que es de tipo animal, pero se ha llegado a la conclusión que puede ser de cualquiera de los dos o una combinación de ambos ^{(5), (6)}.

El petróleo, generalmente, se encuentra en grandes cantidades bajo la superficie terrestre, específicamente en los estratos superiores de la corteza terrestre, debido a que el mismo tiende a escapar hacia zonas en las que existe menos presión. Como

consecuencia de este hecho, el petróleo termina acumulándose en rocas, aunque algunas veces logra alcanzar la superficie, donde se volatiliza dejando un residuo de asfalto y bitumen, por lo que el petróleo ya era conocido por civilizaciones antiguas como la egipcia. Los egipcios empleaban el bitumen para impermeabilizar las embarcaciones y embalsamar a las momias ⁽⁷⁾.

En la naturaleza existen acumulaciones que pueden ser gases secos o húmedos. En el estado líquido se encuentran los crudos livianos, medianos y pesados. Todos los tipos de hidrocarburos: livianos, medianos, pesados y extrapesados, poseen características y propiedades físicas y químicas que, a simple vista, sirven para distinguir y apreciar unos de otros, como el olor, color, densidad, entre otras. Por ejemplo, los hidrocarburos tienen diferentes viscosidades, lo que provoca que algunos de ellos posean más fluidez que otros. Los crudos extrapesados son más viscosos que los pesados; a su vez, los pesados son más viscosos que los medianos y, como consecuencia, éstos son más viscosos que los livianos y condensados ⁽⁴⁾.

Existen casos en los que es provechoso emulsionar el crudo en el fondo del pozo petrolero, como en el caso de los yacimientos de crudos pesados, debido a que se obtendría una emulsión de O/W con una baja viscosidad, lo que eliminaría los problemas de bombeo. Las investigaciones realizadas hasta el momento, señalan que se puede producir una emulsión de O/W estable hasta con un 70 % de crudo pesado con una viscosidad del orden de 100cp ^{(8), (9)}.

2.2. Fosas petroleras

Los desechos de residuos de la explotación y producción de los hidrocarburos, como barriles de petróleo oxidados, aceites, agua de producción, lodos, solventes,

metales, sustancias radiactivas, sedimentos, entre otros, se vierten en **fosas**, llamadas también “lagunas”. Debido a los efectos dañinos sobre el medio ambiente y la salud humana, las fosas petroleras, desde hace tiempo están prohibidas por las leyes de protección ambiental a nivel mundial y nacional, sin embargo, en la zona oriental y el estado Zulia, todavía existen fosas que no han recibido un adecuado tratamiento para su saneamiento y evitar que los daños al medio ambiente continúen.

En Venezuela existen más de 12.000 fosas petroleras, las cuales poseen un área promedio de 6 hectáreas y, algunas, pueden alcanzar hasta las 11 hectáreas. Si una fosa fue excavada hasta 5 metros de profundidad, implica que 5 metros del entorno circundante de suelo entre la superficie y el nivel freático han sido removidos, lo que implica que con el tiempo los metales pesados, hidrocarburos y sales incrementan su posibilidad de migrar a través de fracturas o canales permeables, provocando la contaminación de suelos, acuíferos y aguas superficiales ⁽¹⁾.

Debido a la alta viscosidad que presentan los desechos durante la explotación y producción petrolera y a su parecido con las emulsiones de agua en bitumen, se proponen alternativas basadas en el uso de emulsiones de crudo en agua, conocida como *cold technology*, para lograr la disminución de la viscosidad relativa del crudo. Entre las ventajas que ofrece esta estrategia, se destacan: se realiza a temperatura ambiente, por lo que se evitan emanaciones de humo que pueden ser tóxicas; requiere poca energía y, además, es un sistema que no provoca daños en el medio ambiente.

En el año 2003, Rodríguez-Valverde y colaboradores ⁽¹⁰⁾ realizaron un estudio de la estabilidad de las dispersiones de bitumen en agua para ser usadas en aplicaciones industriales como la recuperación del crudo y la construcción de carreteras. La estabilidad de las emulsiones depende de su formulación, para evitar que fenómenos como sedimentación, flotación y floculación provoquen su ruptura. El uso de

surfactantes aumenta la estabilidad de las emulsiones durante el transporte y el almacenamiento de éstas.

2.3. Emulsiones

Una emulsión se define como un sistema heterogéneo termodinámicamente inestable que está formado por partículas en forma de gotas de un líquido inmisible disperso en otro. Este sistema puede ser de dos o más componentes inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas dispersas, suelen encontrarse en un rango comprendido entre 0,1 a 20 μm . Casi todas las emulsiones poseen una fase acuosa y otra fase orgánica.

Además, es necesario señalar que las emulsiones presentan una fase conocida como fase dispersa o interna en forma de gotas finamente divididas, la cual se encuentra suspendida en una fase continua o externa, cuya estructura es estabilizada por un emulsionante. Los agentes emulsionantes o emulsificadores son agentes tensoactivos o surfactantes que se añaden a una emulsión para lograr aumentar su estabilidad, ya que tienen la capacidad de conseguir que una emulsión sea cinéticamente estable, debido a que logran adsorberse a la superficie de las gotas dispersadas.

Si no hay presente ningún tipo de anfífilo o cualquier otro tipo de estabilizador en una emulsión de aceite en agua, la estabilidad de la misma es muy pobre. Cuando la estabilidad de una emulsión es aumentada mecánicamente, ya sea por el uso de agitadores, homogeneizadores o molinos coloidales, se le conoce como agentes emulsificadores.

Las emulsiones que poseen el líquido orgánico o aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (O/W) y las emulsiones con el agua como

fase dispersa se conocen con el nombre de emulsiones de agua en aceite (W/O) ^{(2), (11), (12)}.

Actualmente, investigadores en el área señalan tres tipos de emulsiones, dependiendo del tamaño de partícula dispersada:

1. **Macroemulsiones:** conocidas simplemente como emulsiones, son dispersiones constituidas por partículas que tienen un rango de tamaño de gota comprendido, típicamente, desde 1 a 100 μm , aunque existen casos especiales en los que el rango se puede extender desde 0,5 a 500 μm , las cuales se pueden observar fácilmente empleando un microscopio. Este tipo de emulsiones consiguen estabilidad al agregar un surfactante ^{(13), (14)}.

2. **Microemulsiones:** son emulsiones transparentes formadas por partículas con un tamaño de gota comprendido entre 100-600 Å , ampliamente estudiadas en los últimos años por su importancia en la recuperación de aceites. Estas emulsiones son estables termodinámicamente ^{(12), (13), (14)}.

3. **Miniemulsiones:** es un tipo de emulsiones que poseen un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 400 nm. Estas emulsiones son frecuentemente incoloras y viscosas, las cuales son llamadas emulsiones gel o nanoemulsiones. Este tipo de emulsiones no son estables termodinámicamente y, además, pueden ser diluidas por su fase externa ^{(13), (14)}.

El tipo de emulsión que se tiende a formar, depende ampliamente de la elección del agente emulsionante. Generalmente se cumple la regla de Bancroft, la cual señala que la fase continua es la que solubiliza el agente emulsionante.

La figura 1, ilustra la regla de Bancroft empleando una mezcla de aceite y agua como “dedos” de aceite en agua y “dedos” de agua en aceite (a). Como es conocido, esta situación es inestable, debido a que si los “dedos” de aceite se rompen, una emulsión de O/W es formada, pero si son los “dedos” de agua los que se rompen, sería una emulsión de W/O la que se formaría. Para poder estabilizar las nuevas gotas formadas, es necesario agregar un agente emulsificante, el cual, se colocará en la interfase y se adsorberá para prevenir la coalescencia del sistema (b). Si el agente emulsificante es soluble en el aceite, se tendrá una emulsión de W/O (c) ⁽¹¹⁾.

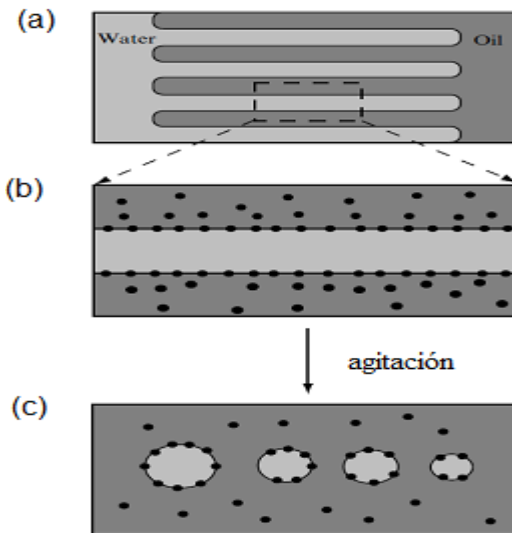


Figura 1. Interpretación dinámica de la regla de Bancroft ⁽¹¹⁾ (los puntos negros representan moléculas de emulsificante).

2.4. Formación de las emulsiones

Las emulsiones se forman por la dispersión, por ejemplo, de gotas de aceite, de menor tamaño y lo más alejadas posible, en agua, de tal manera que no puedan volver a juntarse entre ellas y que, por lo tanto, ocurra la separación en dos fases. Como es un sistema inestable, necesita la presencia de un agente que lo estabilice, lo cual se

consigue mediante la adsorción de éstos sobre las gotas dispersas, en este caso de aceite, evitando, de esta manera, que ambas fases se encuentren en contacto directo, haciendo que las repulsiones entre el líquido polar y el apolar disminuyan por la reducción de la tensión interfacial. Continuando con el ejemplo, el agente estabilizador debe poseer una doble afinidad: por el agua y por el aceite ⁽¹⁵⁾.

La formación y dispersión de las gotas en el agua se logra mediante el suministro de una cierta cantidad de energía de formación (ΔG_f) al sistema (Ec. N°1).

$$\Delta G_f = \gamma \Delta A - T\Delta S \quad (1)$$

donde γ es la tensión interfacial, ΔA es el incremento del área interfacial provocado por la emulsificación, T es la temperatura absoluta del sistema y ΔS es el aumento que sufre la entropía por el cambio en la configuración del sistema.

El primer término del lado derecho de la ecuación ($\gamma \Delta A$) es la energía necesaria para expandir la interfase durante la emulsificación. La disminución de este término, ya que el mismo presenta un valor relativamente elevado, se consigue al agregar al sistema un surfactante, debido a que éste, como se mencionó anteriormente, permite reducir la tensión interfacial, por lo menos, en un orden de magnitud. El siguiente término ($T\Delta S$), señala el aumento de la entropía provocado por los cambios en la configuración del sistema, debido a la dispersión de uno de los componentes en un gran número de gotas, por lo que este término es positivo, lo cual ayuda a la formación de la emulsión.

En el caso de las macroemulsiones, el término $\gamma \Delta A$ siempre es superior a $T\Delta S$, por lo que el ΔG_f es positivo y, por ende, la formación de la emulsión es no espontánea termodinámicamente. Como resultado de este hecho, las emulsiones sólo son estables cinéticamente ⁽¹⁶⁾.

2.5. Estabilidad de las emulsiones

Después que la emulsificación se ha llevado a cabo, la emulsión es, generalmente, manejada o guardada por largos períodos de tiempo, los cuales son más extensos que el tiempo que dura la obtención de la misma. Los cambios que suceden durante este período se encuentran relacionados con la estabilidad de la emulsión, ya que se observa el decaimiento de la emulsión u ocurre su rompimiento. La dirección de este cambio es indicado por la disminución de la energía libre del sistema mediante la coalescencia de las gotas, por lo que una disminución de $\Delta G = \gamma \Delta A$ trae como consecuencia una reducción del área de la superficie. Es importante tomar en cuenta que el período en el que sucede el decaimiento de la emulsión, algunas veces es muy largo, por lo que no se observaría en la práctica ⁽¹³⁾.

La adsorción del agente emulsionante en la interfase es conocida desde hace bastante tiempo, pero los primeros que trataron de explicar este hecho, de manera teórica, fueron Langmuir y Harkins, en el año 1952, en "*The Physical Chemistry of Surface Films*". Estos investigadores descartaron el concepto de una fuerte película multicapa por el concepto de una película monocapa orientada, con los grupos polares del surfactante dirigidos hacia la fase acuosa y las cadenas hidrocarbonadas no polares dirigidas hacia el aceite.

Es importante tomar en cuenta que cuando se hace referencia al concepto de orientación de las moléculas del agente emulsionante en la interfase, la misma afecta el tipo de emulsión que se obtendrá. Además, es necesario señalar que las consideraciones geométricas de las moléculas de este agente emulsionante juegan un papel fundamental, debido a que la adsorción orientada de las mismas genera una película monocapa muy apretada en la interfase ⁽¹²⁾.

2.6. Mecanismos de estabilización de emulsiones

La estabilidad de las emulsiones depende fuertemente de la magnitud de las interacciones de las gotas dispersas en la fase continua, las cuales se encuentran sometidas a un movimiento Browniano, por lo que, a menudo ocurren choques entre ellas.

Las fuerzas de repulsión encontradas en las emulsiones son, generalmente, de origen eléctrico, ya que existe repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas que rodean las gotas dispersas. También existen interacciones de repulsión de origen estérico ocasionadas por las moléculas de surfactante no iónicos adsorbidas sobre la superficie que rodea las gotas dispersas.

Una emulsión es estable cuando está presente una fuerte energía de repulsión que contrarreste las de atracción de van der Waals ⁽¹⁷⁾, debido a que éstas se encuentran siempre presentes en cualquier sistema donde exista dispersión ⁽¹⁶⁾.

Para poder comprender este hecho, es importante señalar la **teoría de Winsor**, la cual indica que la estructura de una fase que contiene un surfactante, agua y aceite varía con el valor de R

$$R = \frac{A_{co}}{A_{cw}} \quad (2)$$

donde A_{co} es la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase aceite y A_{cw} es la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa.

Cuando $R < 1$, las interacciones hidrofílicas son las más fuertes y, como consecuencia, se produce una curvatura y una micela tipo S_1 (figura 2).

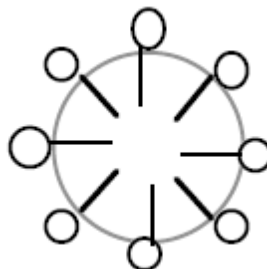


Figura 2. Micela de tipo S_1 ⁽¹⁸⁾.

Cuando $R > 1$, las interacciones lipofílicas dominan el sistema con lo que la interfase se curva en sentido contrario, produciendo una micela tipo S_2 (figura 3).

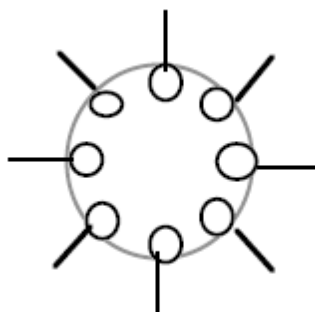


Figura 3. Micela de tipo S_2 ⁽¹⁸⁾.

Cuando $R = 1$, las interacciones hidrofílicas y lipofílicas se equilibran y, como consecuencia, se obtiene el caso III de Winsor con dos tipos posibles de estructuras (figura 4) ⁽¹⁸⁾.

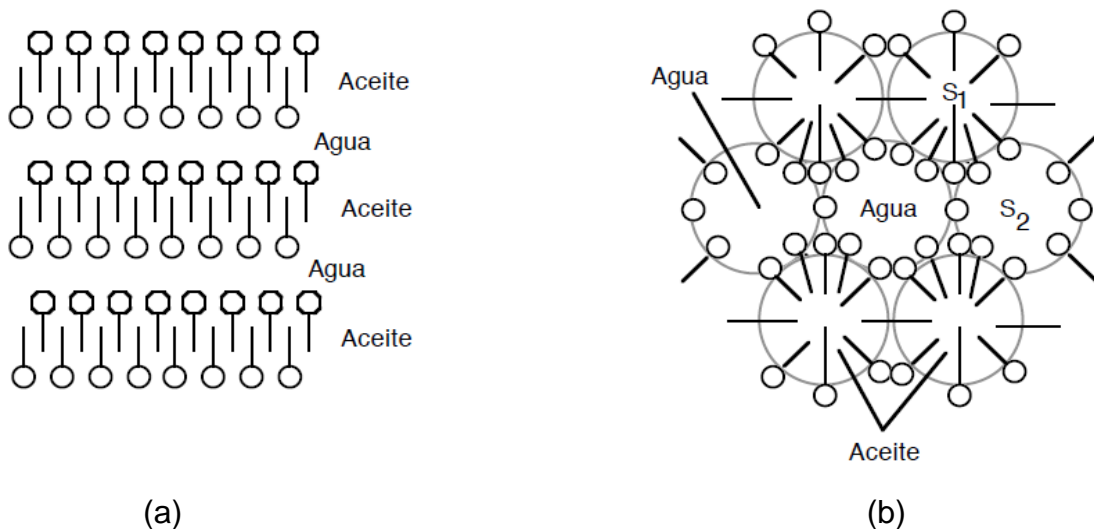


Figura 4. Estructuras propuestas por Winsor (1954) para el caso $R = 1$. Estructura laminar plana (a) y estructura flexible S_1/S_2 (b) ⁽¹⁸⁾.

Una explicación a la orientación de las moléculas del agente emulsionante en la interfase es ofrecida a través de la **teoría de la “cuña orientada”** de Harkins, la cual, predice que si la diferencia entre las interacciones A_{co} y A_{cw} son muy grandes, entonces la curvatura de la gota es más pequeña y, como consecuencia, éstas se vuelven más pequeñas. Desafortunadamente, se conocen excepciones a esta teoría, ya que cuando el valor de R se aleja mucho de la unidad el surfactante se torna muy hidrofílico o muy lipofílico, con lo que éste se encuentra “mejor” en una de las fases que en la interfase; es decir, el surfactante posee mayor afinidad por una de las fases ⁽¹⁹⁾. La regla de Bancroft, mencionada anteriormente, también sirve para explicar este hecho ⁽¹¹⁾.

Por medio de las teorías anteriormente mencionadas se ha tratado de explicar la estabilidad de las emulsiones haciendo uso de las propiedades geométricas y físicas de la capa interfacial. El estudio que los efectos eléctricos provocan en la estabilidad de las emulsiones se explica mediante la teoría de la **doble capa eléctrica**, la cual señala que

cuando un líquido apolar se encuentra en contacto con una solución acuosa de electrólito, se forma en la interfase líquido-líquido un exceso de carga por unidad de área. Sin embargo, en la fase acuosa se origina un exceso equivalente de carga de signo contrario en las cercanías de la interfase. Ambas distribuciones de carga generan la doble carga interfacial ⁽²⁰⁾.

La teoría de la doble capa eléctrica, propuesta por Gouy y Chapman, fue modificada por Stern ^{(12), (20), (21)}, el cual señala que las cargas en la región cercana a la interfase poseen una distribución desigual. Cabe destacar que los iones que conforman esta doble capa eléctrica están unidos a la superficie mediante fuerzas electrostáticas y/o fuerzas de atracción de van der Waals.

Existen ciertos líquidos apolares que poseen sustancias susceptibles a ionizarse en la interfase como, por ejemplo, ácidos carboxílicos presentes, a menudo, en aceites vegetales o en petróleo. Esta carga superficial también puede tener su origen por la adsorción en la interfase de iones que se encontraban en la fase acuosa ^{(11), (12), (20)}.

La estabilidad de las emulsiones se puede evaluar cuantitativamente por medio de la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) (Ec. N°3) que se produce al ser adsorbidas las moléculas de surfactante sobre la superficie de las gotas dispersas que se aproximan, las cuales interactúan entre sí.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

ΔH y ΔS representan, respectivamente, los cambios de entalpía y entropía durante el proceso de interacción observado entre las capas adsorbidas y T es la temperatura absoluta del sistema. Si el sistema posee un ΔG negativo, las fuerzas de atracción dominan, lo que provoca que las gotas se atraigan, produciéndose así la coalescencia de las mismas. Ocurre lo opuesto cuando el sistema posee un ΔG

positivo, ya que en este caso dominan las fuerzas de repulsión en el sistema, por lo que las gotas permanecen dispersas ⁽¹⁶⁾.

2.7. Mecanismos de desestabilización de emulsiones

Existen cuatro diferentes fenómenos que implican la ruptura de una emulsión, ya que, éstos, afectan la estabilidad de la misma. Estos fenómenos se clasifican de acuerdo a su carácter físico-químico, los cuales se pueden observar de manera esquemática en la figura 5.

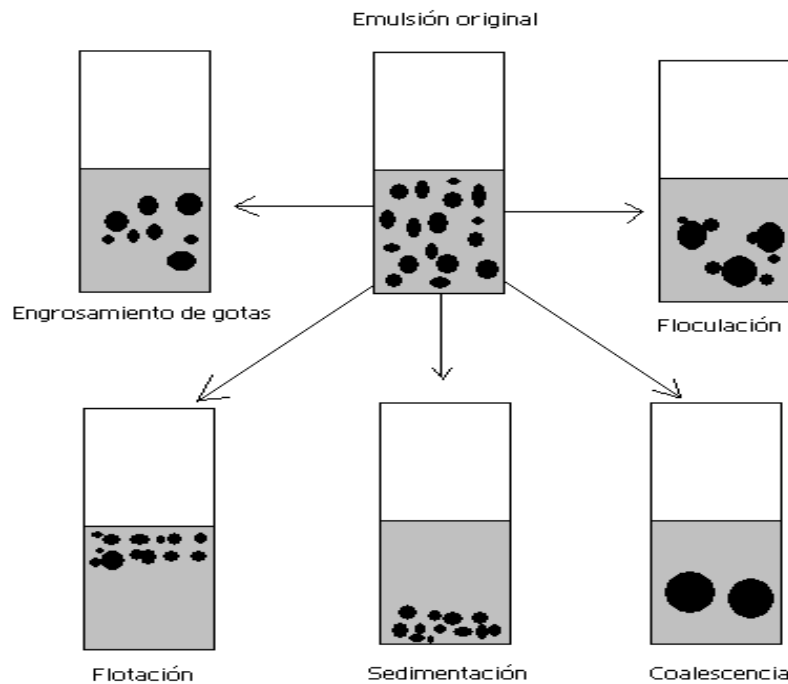


Figura 5. Mecanismos de desestabilización que afectan a las emulsiones.

- **Sedimentación o flotación:** es un proceso causado por la acción de la gravedad, en el cual ocurre un gradiente vertical de concentración de las gotas dispersas en la emulsión sin afectar la distribución del tamaño de éstas, con lo que este proceso es reversible. Si la densidad de la fase dispersa es menor que la de la fase continua, las gotas se dirigen hacia la parte superior

del sistema o superficie; si la densidad de la fase dispersa es mayor que la densidad de la continua, entonces las gotas dispersas se dirigen hacia el fondo ^{(2), (12), (16)}.

- **Floculación:** en este proceso ocurre la agregación de las gotas de la fase dispersa sin que éstas lleguen a fusionarse y, como consecuencia, no existe variación en la distribución del tamaño de las mismas. La floculación está controlada por fuerzas atractivas de van der Waals y de las interacciones repulsivas de origen estérico y de hidratación, presentes entre las moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de las gotas. La viscosidad de las emulsiones aumenta, generalmente, por el fenómeno de floculación con el tiempo de almacenamiento ^{(2), (12), (16)}.
- **Coalescencia:** es la fusión de varias gotas para originar otras de mayor tamaño, por lo que, finalmente, ocurre una separación de fases. La coalescencia es un cambio irreversible, que implica que la monocapa de surfactante adsorbida sobre las gotas sufra un completo deterioro ^{(2), (12), (16)}.
- **Engrosamiento de gotas:** es el crecimiento de las gotas dispersas más grandes a expensas de las gotas más pequeñas, hasta que se consumen completamente estas últimas. Este proceso es función de la solubilidad de la fase dispersa en la continua ⁽²⁾.

2.8. Inversión de emulsiones

2.8.1. Teorías simples del fenómeno de inversión de emulsiones

La inversión de una emulsión es referente a la inestabilidad que muestra la misma con respecto a su tipo, es decir, la emulsión puede cambiar de O/W a W/O o viceversa. Este fenómeno ha sido objeto de numerosos estudios aunque no se ha logrado entender en muchos aspectos.

La teoría de cuña orientada de Harkins, a pesar de las limitaciones que posee, permite explicar la inversión de las emulsiones O/W estabilizadas por jabones de metales monovalente, como por ejemplo jabones sódicos, al agregar cationes polivalentes. De manera general, se podría decir que cuando un emulsionante específico capaz de estabilizar un tipo de emulsión, es cambiado químicamente por uno de tipo opuesto, se espera que ocurra el fenómeno de inversión. Este tipo de cambio puede ser provocado como consecuencia del cambio de pH o por acción bacterial⁽¹²⁾.

La inversión de una emulsión puede ser programada continuamente por el cambio de una variable como la temperatura, la cantidad o tipo de surfactante, relación agua-aceite, entre otras⁽¹³⁾.

Sherman, en el año 1955, señaló que para un sistema de emulsión particular, el grado de inversión varía con la concentración del agente emulsionante. Cabe destacar que la viscosidad máxima de una emulsión de W/O antes de la inversión aumenta con la concentración del surfactante hasta que llega el punto de la inversión en el cual la viscosidad del sistema disminuye. En el año 1958, Becher señaló que la variación en la concentración de fase para una inversión es afectada por el tipo de emulsionante y concentración⁽¹⁵⁾.

2.8.2. Mecanismo de inversión

Clowes ⁽²²⁾ y Sutheim realizaron representaciones, en forma de diagrama, del proceso de inversión (Figura 6). Estos investigadores señalaron que este fenómeno se lleva a cabo mediante la formación de gotas filamentosas originando una especie de red en la fase dispersa, llegando a romper la fase continua en filamentos similares.

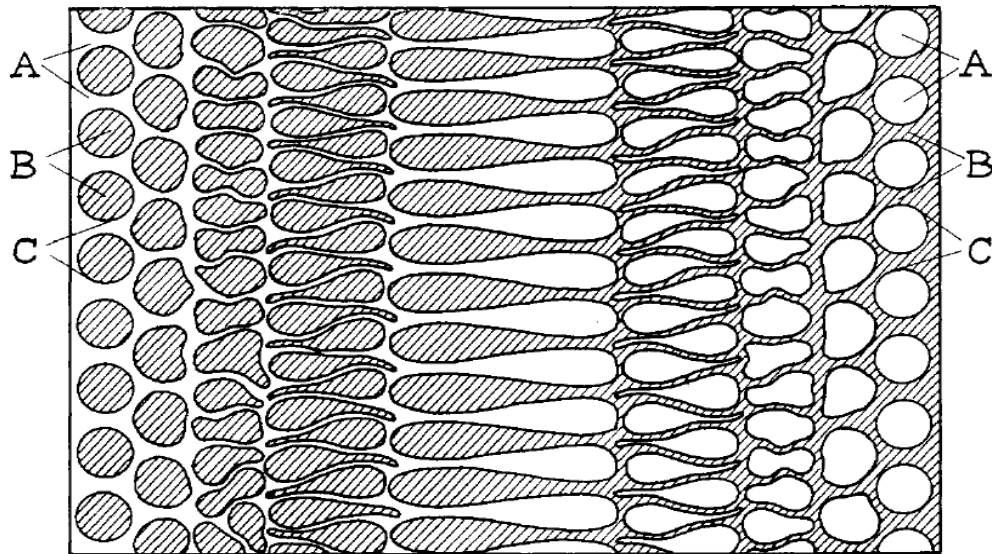


Figura 6. Representación de la transformación de una emulsión de aceite en agua a una emulsión de agua en aceite y viceversa bajo la influencia de electrolitos antagonistas ⁽²²⁾. A = Fase acuosa, B = aceite u otra fase no acuosa, C = Agente dispersante.

Existe otro mecanismo que explica mejor el fenómeno de inversión que fue propuesto por Schulman y Cockbain ⁽¹²⁾, el cual supone, para el caso de emulsión de aceite en agua, que pequeñas cantidades de fase acuosa son atrapadas entre las gotas de aceite, por lo que las moléculas de la película interfacial se reagrupan de tal manera que se forman gotas de agua irregulares, las cuales se encuentran estabilizadas por una película rígida sin carga. Esto origina la coalescencia de las gotas de aceite, formando ahora la fase continua, lo cual completa el fenómeno de inversión. Cabe

destacar que Schulman y Cockbain encontraron que la inversión iba acompañada por la formación de “sacos” rígidos de agua dispersos en el aceite con forma irregular que no presentan carga.

2.8.3. Efectos de la temperatura

Wellman y Tartar ⁽¹²⁾, encontraron que las emulsiones de agua en benceno, con jabones de sodio como estabilizadores, se logran invertir con el aumento de la temperatura y con una suave agitación. Posteriormente, si este sistema de aceite en agua se deja enfriar y reposar por, aproximadamente, 30 minutos, volverá a su estado original, es decir, se reinvertirá. Este comportamiento se presenta debido a que la solubilidad de los surfactantes iónicos, en este caso los jabones de sodio, tiende a aumentar con el sucesivo aumento de la temperatura hasta alcanzar su concentración micelar crítica, donde la solubilidad de estos estabilizadores aumenta de manera drástica ⁽²³⁾.

Rondón-González y colaboradores ⁽³⁾, en el año 2006, realizaron un estudio sobre la inversión de emulsiones de agua en aceite a emulsiones de aceite en agua inducida sólo por la agitación continua del sistema, lo cual ocurre por la formación de una emulsión múltiple, donde la fase externa es incluida como gotitas en las gotas de la fase dispersada (figura 7).

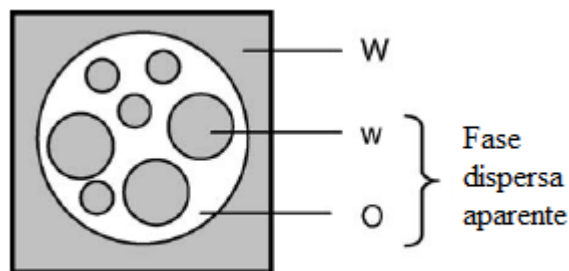


Figura 7. Emulsión múltiple de W/O/W ⁽²⁴⁾.

2.9. Emulsiones múltiples

Son aquéllas en las que existen ambos tipos de emulsiones, es decir que, por ejemplo, una gota de aceite dispersa en una fase acuosa puede contener gotas de agua dispersas dentro de sí misma, originándose de esta manera una emulsión de W/O/W. Seifriz, en el año 1925, publicó una fotografía de un sistema que presentaba una emulsión quántuple ⁽¹²⁾.

2.10. Surfactantes

Como se ha mencionado anteriormente, la estabilidad de las emulsiones se encuentra estrechamente relacionada con el tipo de surfactante empleado durante su formulación, por lo que es importante conocer, de manera general, un poco de los surfactantes, características, entre otros factores igualmente importantes.

Los agentes activos de superficie o surfactantes, por la palabra en inglés *surfactant*, son sustancias que poseen en su estructura un grupo polar y un grupo apolar. Generalmente, el grupo polar es un grupo funcional que posee heteroátomos como O, N, S o P, presentes en grupos carboxilato, aminas, sulfatos, sulfonatos, amonio y fosfatos; los grupos hidroxilo y éter para poseer un momento dipolar apropiado deben presentar un cierto orden de multiplicidad, como poliol y poliéter, respectivamente.

En cuanto al grupo apolar, éste es generalmente una cadena hidrocarbonada del tipo alquilo o alquil-arilo con, típicamente, entre 12 a 20 átomos de carbono, aunque puede poseer, eventualmente, átomos de halógeno u oxígeno ⁽²⁵⁾. Debido a la estructura característica que poseen estas sustancias, las mismas presentan la habilidad de adsorberse en las interfases o superficies, lo que significa que tienen

actividad interfacial o superficial, formar agregados y auto-asociarse en soluciones acuosas⁽²⁾.

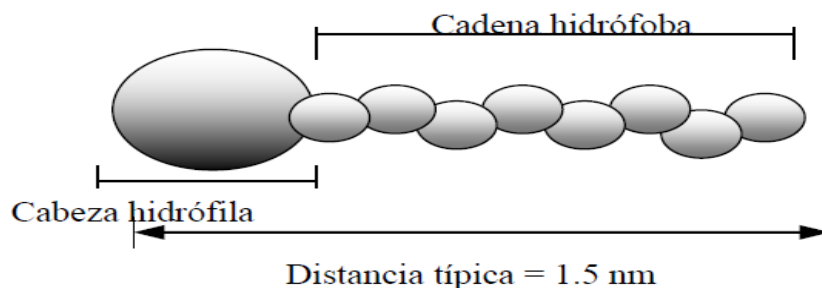


Figura 8. Estructura típica de los surfactante⁽²⁾.

La palabra tensoactivo sólo se refiere a una acción sobre la tensión, la cual sólo es una de las propiedades que debe poseer un surfactante, por lo que se prefiere hacer el uso del término surfactante en lugar de tensoactivo. Los surfactantes en solución deben poseer un gran número de propiedades, como lo son adsorción y agregación⁽²⁵⁾.

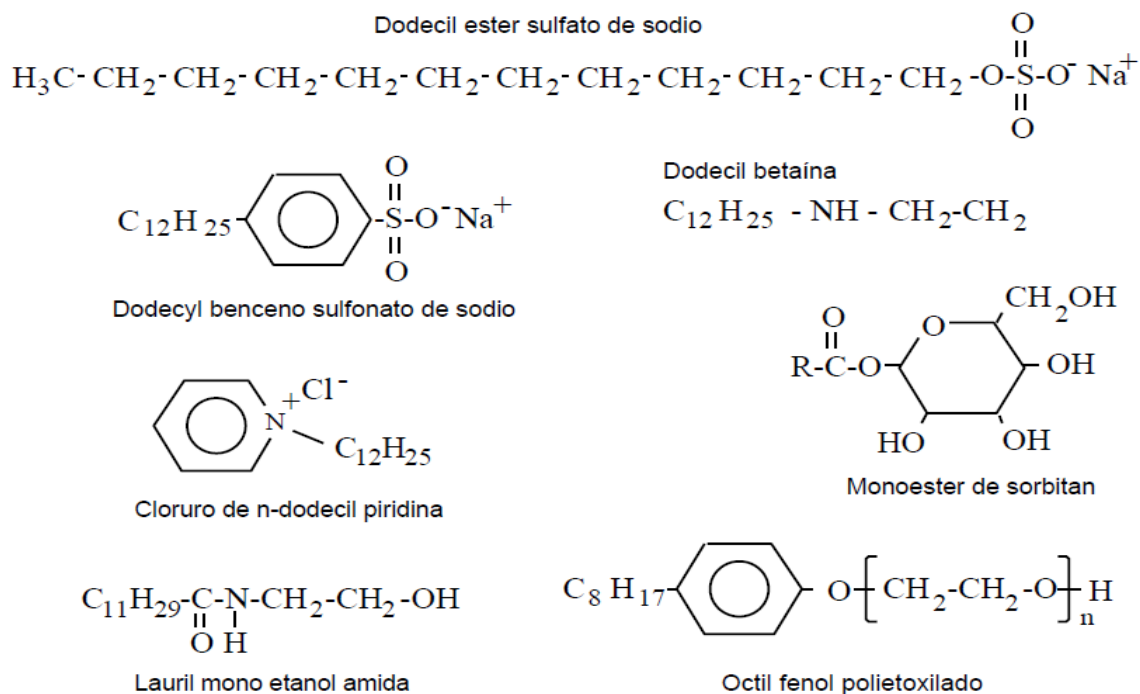


Figura 9. Estructura molecular de algunos surfactantes⁽²⁵⁾.

2.11. Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes, desde el punto de vista comercial, se venden de acuerdo a la propiedad que éstos presenten en cuanto a su aplicación, ya sea como jabón, detergente, emulsionante, bactericida, dispersante, tensoactivo, inhibidor de corrosión, humectante, etc. Como la mayoría de los surfactantes presentan varias de las propiedades mencionadas anteriormente (bactericidad, detergente, emulsionante, etc), entonces se prefiere clasificarlos de otra forma, ya que sería muy confuso clasificarlos según sus propiedades⁽²⁶⁾.

Los surfactantes se clasifican de diferentes maneras: de acuerdo a sus afinidades en solución acuosa, dependiendo de su disociación en el agua y de acuerdo a su origen.

- De acuerdo a sus afinidades en solución acuosa, se clasifican de la siguiente manera⁽¹⁶⁾:
 - **Hidrofílicos:** los cuales tienen una mayor afinidad por la fase acuosa.
 - **Lipofílicos:** los cuales poseen una mayor afinidad por la fase orgánica.

- De acuerdo a la disociación que presentan en el agua^{(9), (15)}:
 - **Surfactantes aniónicos:** se disocian en un anión anfífilo y, generalmente, es acompañado por un catión que puede ser un metal alcalino o un ion amonio cuaternario. A este tipo de surfactantes pertenecen los detergentes sintéticos, los jabones, los agentes espumantes, los dispersantes del tipo lignosulfanatos, entre otros⁽²⁷⁾.

- **Surfactantes no iónicos:** este tipo de surfactantes poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida; los cuales, no presentan disociación en solución acuosa⁽²⁸⁾.
- **Surfactantes catiónicos:** se disocian en un catión anfífilo y, generalmente, un anión del tipo halogenuro lo acompaña. En su gran mayoría, estos surfactantes son del tipo de sales de aminas, compuestos de amonios cuaternarios, bases nitrogenadas y bases no nitrogenadas, como los compuestos de fosfonio, de sulfonio, entre otros^{(26), (29)}.
- **Surfactantes anfotéricos:** es la combinación en una misma molécula de un grupo que posee propiedades aniónicas y de otro grupo que posee tendencias catiónicas, como por ejemplo los aminoácidos, las betainas y los fosfolípidos. Según el pH del medio, una de las dos disociaciones prevalecerá sobre la otra. Sólo se usan en casos particulares debido a sus altos costos^{(26), (29)}.
 - De acuerdo a su origen⁽¹⁶⁾:
- **Surfactantes naturales:** son aquellos que tienen su origen en la composición química original de alguna de las fases inmiscibles presentes en una emulsión.
- **Surfactantes sintéticos:** son aquellos que se obtienen a partir de reacciones químicas, es decir, como el término lo dice, se obtienen de manera sintética.

2.12. Propiedades de las soluciones de surfactantes⁽³⁰⁾

Los surfactantes en solución poseen dos propiedades fundamentales, las cuales son: **adsorción**, que es la capacidad que tienen los surfactantes de ubicarse en una

interfase; y, **agregación**, que es la capacidad que tienen éstos de formar polímeros. Además, los surfactantes pertenecen a las sustancias anfífilas.

2.12.1. Carácter anfífilo

Los anfífilos son compuestos químicos que poseen, a la vez, afinidad por las sustancias polares y por las sustancias apolares. En general, el grupo que posee poca atracción por el solvente, o repulsión, es conocido como liofóbico; el grupo que tiene una fuerte atracción por el solvente, o afinidad, se conoce como liofílico. Cuando el solvente es agua, la parte polar de una sustancia anfífila se conoce como grupo hidrófilo o hidrofílico y la parte apolar se conoce como parte hidrófoba o hidrofóbica.

Las moléculas que presentan un comportamiento anfílico, muestran una fuerte tendencia a encontrarse en las interfaces, por lo que su parte polar se encuentra dirigida hacia el agua y, por consiguiente, su parte apolar se orienta hacia un solvente orgánico o hacia la superficie. Cabe destacar que, superficie se refiere al límite existente entre una fase condensada, líquido o sólido y una fase gaseosa e interfase al límite existente entre dos fases condensadas, entre dos líquidos inmiscibles o entre un líquido y un sólido⁽³⁰⁾

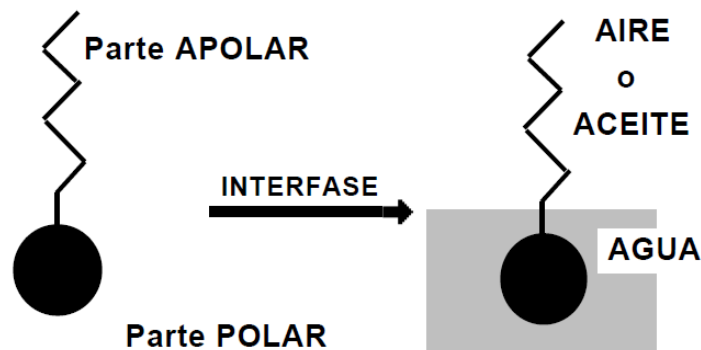


Figura 10. Ubicación de las moléculas de surfactante en la interfase⁽²⁵⁾.

Para que una molécula posea propiedades relativamente equilibradas, no debe ser demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba y esto implica que un surfactante debe poseer un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado, debido a que las interacciones entre el grupo polar ionizado y el agua son interacciones diez veces más intensas que las interacciones entre la parte apolar y el aceite (dispersión de London).

Ciertos anfífilos como, por ejemplo, los sulfonatos de tolueno o de isopropil benceno, no son surfactantes debido a que su grupo apolar es demasiado pequeño y, como consecuencia, son sustancias esencialmente solubles en agua, conocidas como hidrótopos⁽²⁵⁾.

2.12.2. Adsorción⁽²⁵⁾

La adsorción es un fenómeno espontáneo que es producido por la disminución de la energía libre del surfactante cuando éste se ubica en la interfase y satisface parcial o totalmente su doble afinidad. Este fenómeno también ocurre cuando una sola de las afinidades presentes en el surfactante es satisfecha como lo es en el caso de la superficie de aire-agua o líquido-sólido. La principal fuerza motriz que impulsa este fenómeno en este caso es el llamado efecto hidrófobo, ya que éste remueve el grupo apolar del agua.

Este es un fenómeno dinámico que se encuentra contrarrestado por el fenómeno de desorción, con lo cual un equilibrio adsorción-desorción es establecido entre la interfase y la o las fases líquidas, aunque, generalmente, este equilibrio está desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. Como consecuencia, ocurre una saturación del espacio disponible en la interfase, lo que origina la formación de una monocapa.

2.12.3. Asociación ⁽²⁵⁾

La primera manifestación del comportamiento de asociación en un surfactante es la formación de una monocapa más o menos densa en la interfase. Al aumentar la concentración de un surfactante en la fase acuosa, se produce, como se ha señalado anteriormente, una saturación de la interfase, trayendo como consecuencia que el número de moléculas disueltas tienda a aumentar, con lo que, a partir de cierta concentración, conocida como **Concentración Micelar Crítica (CMC)**, se producen agregados que se conocen con el nombre de **Micelas**.

2.13. Micelas

Las micelas se forman a partir de cierta concentración, en la que las interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactantes se vuelven importantes con respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante-agua y, como consecuencia, se forma espontáneamente una asociación.

Las micelas son generalmente formadas por un número comprendido entre 50 y 100 moléculas que poseen formas geométricas y dimensiones que varían entre esféricas y cilíndricas, lo cual depende, principalmente, de la estructura del surfactante y del entorno fisicoquímico, como concentración del surfactante, la fuerza iónica del medio y la temperatura.

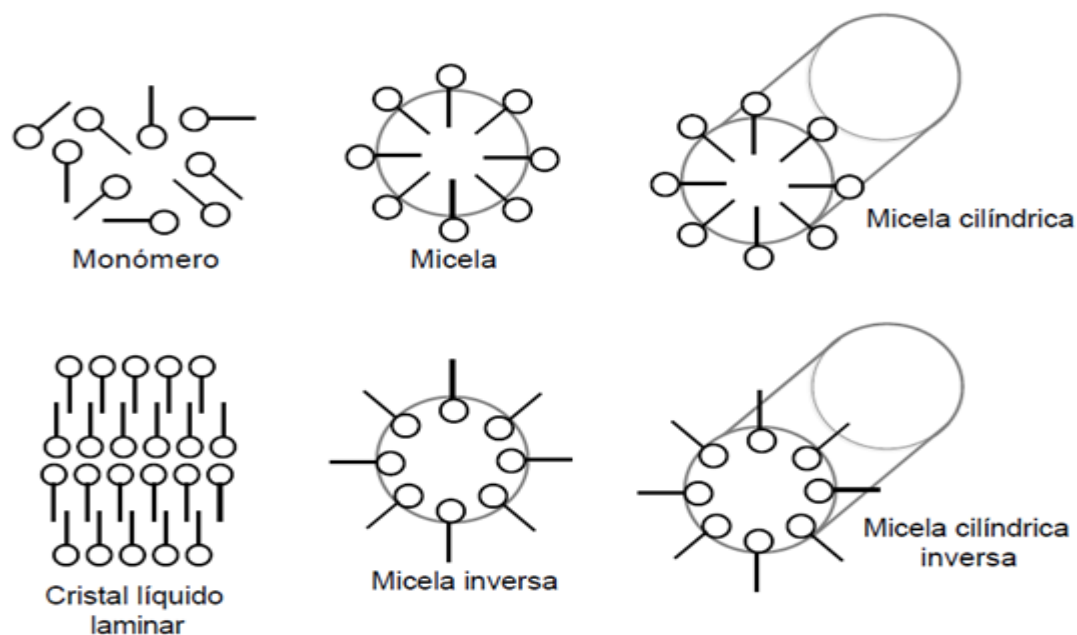


Figura 11. Geometría de las micelas⁽³¹⁾.

La estructura micelar satisface ambas afinidades del surfactante, debido a que en un agregado micelar normal (izquierda) la parte hidrófila del surfactante se encuentra en contacto con el solvente acuoso, mientras que la parte hidrofóbica se encuentra en el interior del agregado originando una región en la cual el agua es excluida; una situación favorable desde un punto de vista energético. Las micelas inversas (derecha) poseen una estructura similar a las anteriores con la diferencia de que el solvente es una fase orgánica y, como consecuencia, la parte hidrófila del surfactante se dirige hacia el interior de la micela.

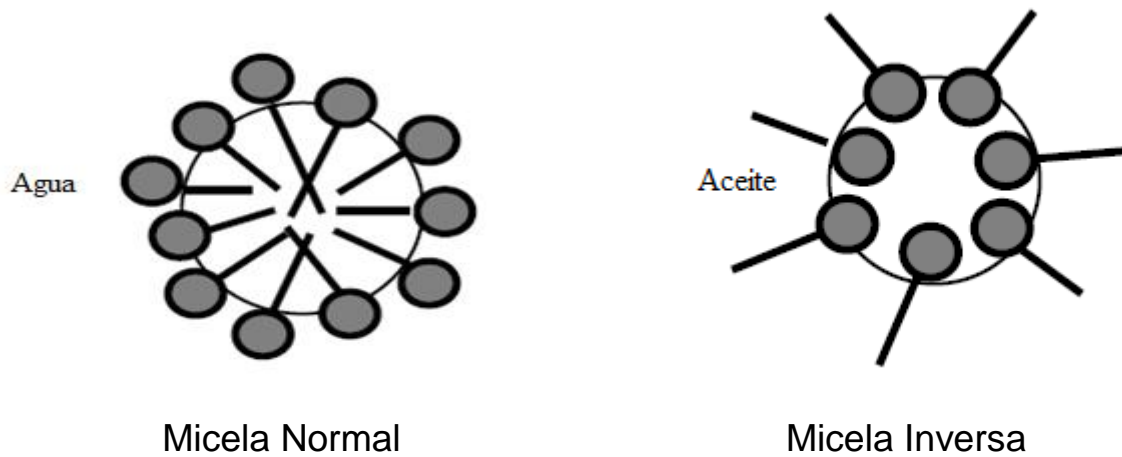


Figura 12. Tipos de agregados micelares ⁽¹³⁾.

La formación de las micelas es considerada una vez que es alcanzada la Concentración Micelar Crítica, por lo que a concentraciones inferiores a la CMC, solamente existen monómeros, o moléculas de surfactantes, en solución y para concentraciones iguales o superiores a la CMC existen monómeros y agregados moleculares en solución. Como consecuencia, la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen el proceso de formación de micelas son superiores a las fuerzas que impiden dicha formación es la CMC ^{(13), (32), (23), (33)}.

La formación micelar, o micelización, no sólo es un fenómeno importante por el hecho de que muchos procesos que ocurren en la interfase, como la detergencia y la solubilización, dependen de la existencia de éstas en la solución, sino porque afectan, indirectamente, otro fenómeno interfacial como lo es la reducción de la tensión superficial o interfacial. Por este motivo, la discontinuidad que presenta la variación en las medidas de la tensión superficial al llegar a la CMC se emplea en la determinación de la misma, además de la discontinuidad de otras propiedades como la conductividad eléctrica ^{(23), (33)}.

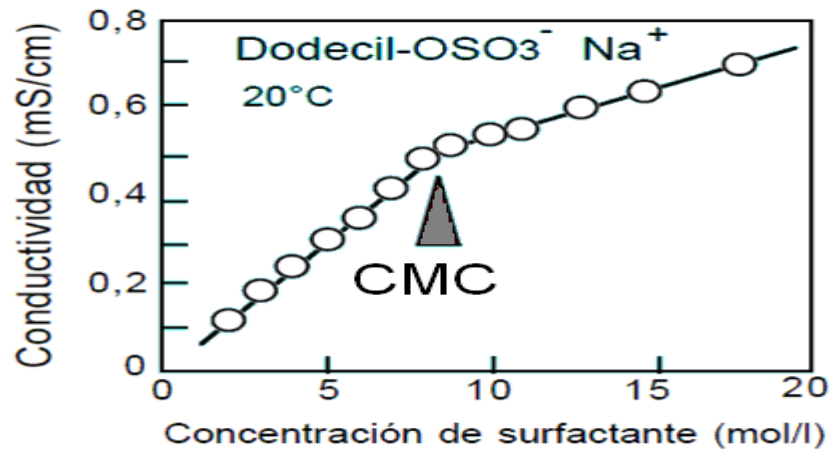


Figura 13. Variación de la conductividad eléctrica de la solución de un surfactante en función de su concentración ⁽²³⁾.

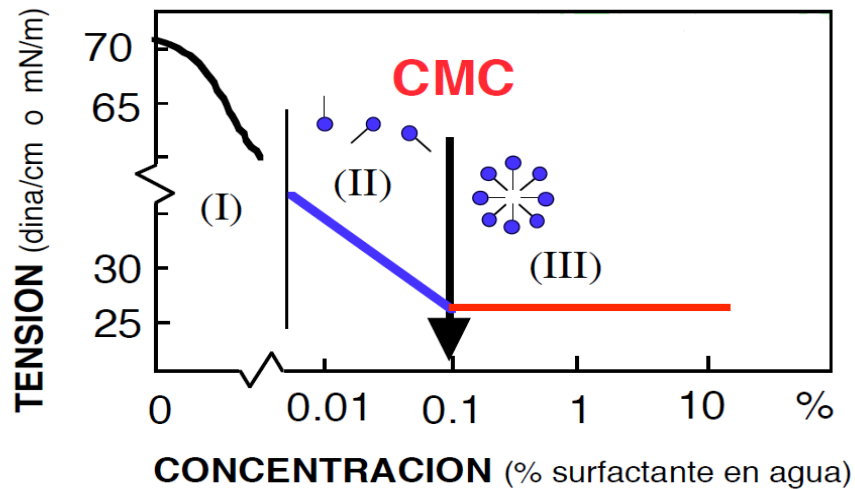


Figura 14. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración del surfactante ⁽²³⁾.

2.14. Tensión superficial e interfacial

Las moléculas de un líquido poseen diferentes fuerzas de atracción dependiendo de la zona del mismo en consideración. Las moléculas de líquido que existen en el seno de

éste se encuentran lo suficientemente cerca como para que estas fuerzas de atracción sean considerables, pero a pesar de esto tienden a equilibrarse.

Ocurre lo contrario en las moléculas que se ubican en la zona superficial, debido a que éstas no están rodeadas completamente por otras moléculas de líquido, con lo que se desequilibran con un efecto neto hacia el seno del líquido. Como consecuencia, dicha fuerza será más baja mientras más pequeña sea la superficie, es decir, la superficie de un líquido tiende a contraerse con lo que el efecto resultante de la fuerza de dicha contracción da origen a la Tensión Superficial, favoreciendo de esta manera que la superficie del líquido sea estable.

Como la tendencia natural de un líquido es reducir su superficie, cualquier intento de expandir dicha superficie requiere la realización de un trabajo mecánico opuesto a la tensión superficial, con lo que:

$$dW = \gamma dA \quad (4)$$

donde:

dW : es el diferencial de trabajo de expansión.

γ : representa la tensión superficial.

dA : es el diferencial de cambio de área producido por el trabajo aplicado.

La ecuación (4) nos señala que la tensión superficial posee unidades de fuerza por unidad de longitud o energía por unidad de área.

Al colocarse en contacto dos líquidos inmiscibles, se originan dos fases líquidas y una interfase en la que están en contacto ambos líquidos. Las moléculas presentes en la interfase se encontrarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes hacia el seno

de los dos líquidos, lo que conducirá a que la tensión interfacial posea un valor intermedio entre las dos tensiones superficiales de los dos líquidos condensados ⁽³⁴⁾.

Así, la energía libre necesaria para originar una unidad de superficie se conoce como la energía libre superficial y es definida en términos de la energía libre de Gibbs ⁽²⁾:

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

Los líquidos que presentan fuerzas intermoleculares altamente atractivas poseen altas tensiones superficiales.

Si se agrega al sistema de dos fases inmiscibles un surfactante, como por ejemplo agua-heptano, el mismo se adsorberá en la interfase entre ellos y, además, se orientaría con la parte hidrofílica hacia el agua y la parte hidrofóbica hacia el solvente orgánico, observándose así una tendencia de estas moléculas a acumularse en la interfase, favoreciendo un aumento de la misma, lo cual debe ser contrarrestado por la tendencia de la superficie a contraerse debido a la tensión interfacial.

Si esta tensión interfacial se hace lo suficientemente pequeña por la adición de moléculas de surfactante, ocurrirá una emulsificación, por lo que se requerirá un pequeño aumento de la energía libre superficial ⁽³³⁾.

2.15. Poliacrilamida

Los **polímeros** son macromoléculas constituidas por la unión de numerosos monómeros. Existen polímeros naturales, como el algodón y la lana, que tienen gran importancia a nivel económico. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que se usan comúnmente son de origen sintético con propiedades y aplicaciones diversas. Los

plásticos, por supuesto, forman uno de los grupos más comunes de polímeros sintetizados por el hombre. Estos materiales sintéticos entraron por primera vez en escena a mediados del siglo XIX y se encuentran, en la actualidad, en una amplia gama de aplicaciones ^{(35), (36)}.

Una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas es la viscosidad, ya que esta depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y de su peso molecular. Las sales y la temperatura también afectan la viscosidad de las soluciones poliméricas, debido a que con el aumento de la concentración salina y los incrementos de la temperatura hacen que muchos polímeros que son solubles en agua presenten una disminución de su viscosidad ⁽³⁷⁾.

Como su nombre lo indica, la poliacrilamida (figura N°15) es un polímero sintetizado a partir del monómero acrilamida (figura N°16), el cual polimeriza rápidamente con una variedad de compuestos iniciadores de radicales libres para producir la homopoliacrilamida, debido a que las unidades estructurales o monómero se encuentran conectados linealmente ⁽³⁸⁾. Puede ser empleado un iniciador como el persulfato de sodio y altas temperaturas para acelerar la reacción de polimerización ⁽³⁹⁾. La polimerización vía aniónica también puede ser empleada, pero básicamente para los polímeros vinílicos de acrilamidas N,N-disustituidas. Sin embargo, también puede ser empleada en la síntesis de poliacrilamidas no sustituidas o N-sustituidas ⁽⁴⁰⁾.

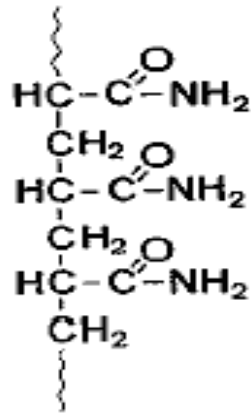
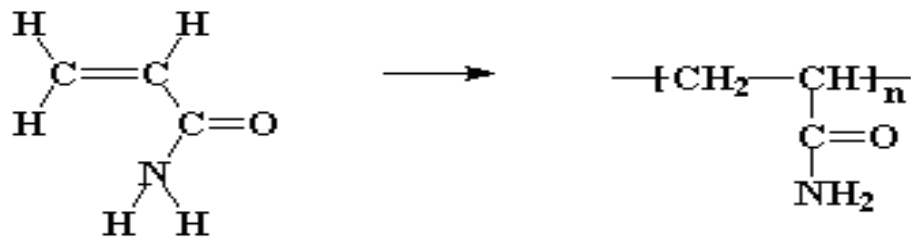


Figura 15. Estructura de la poliacrilamida.



acrilamida y poliacrilamida

Figura 16. Síntesis de la poliacrilamida.

En el año 2007, Gur'eva y colaboradores ⁽⁴¹⁾ estudiaron la termodinámica, cinética, el mecanismo de la polimerización vía aniónica de diferentes monómeros de acrilamida, en el cual fue demostrado que la polimerización tiene un carácter de polímero viviente y que las reacciones de intercambio están ausentes. Las macromoléculas obtenidas poseen un grupo terminal amida y acrilamida, presentándose en algunos casos el tert-butóxido como grupo terminal, el cual es usado como iniciador de la polimerización. Encontraron que existe un problema con los monómeros de amidas que poseen hidrógenos lábiles, debido a que esto puede ocasionar que el polímero obtenido sea ramificado, disminuyendo, de esta manera, su solubilidad en agua.

En el año 1994, Schwindeman y colaboradores⁽⁴²⁾, proponen para la síntesis del tert-butóxido de litio, el cual es empleado como iniciador en la reacción de polimerización vía aniónica de los monómeros de la acrilamida, sea llevada a cabo empleando como solvente el tetrahidrofurano y un ligero exceso de litio para asegurar que todo el tert-butanol se consuma. El tetrahidrofurano y tert-butanol deben estar previamente secos⁽⁴³⁾ para evitar que el litio reaccione con el agua y para asegurar que el alcóxido que se forme no se protone por presencia de agua. Sin embargo, Gur'eva y colaboradores⁽⁴¹⁾, emplean como método de síntesis para la obtención del tert-butóxido de litio un exceso de tert-butanol sobre el litio, para asegurar, de esta manera, que todo el litio se consuma.

Los polímeros solubles en agua, como la poliacrilamida y las poliacrilamidas modificadas, son ampliamente utilizados como aditivos en las etapas de perforación, producción, transporte y procesamiento de crudo⁽³⁹⁾. La poliacrilamida y sus derivados, se emplean en la agricultura, en industrias y en medicina, debido a sus diversas propiedades, como su biocompatibilidad, baja toxicidad, solubilidad en agua, entre otras. Se emplean como floculantes y clarificantes en el saneamiento de agua, agentes espesantes en la recuperación del petróleo, estabilizantes de suelo y en la retención de agua en los suelos, y muchos otros⁽⁴⁰⁾.

El reemplazo de algunos de los grupos amidas de la poliacrilamida por grupos carboxilatos es conocido como hidrólisis, la cual ocurre cuando la poliacrilamida es calentada por encima de 95°C en presencia de una base como el hidróxido de potasio. Por la presencia de los grupos carboxilatos, la viscosidad del polímero depende del pH, es decir, a pH alto el polímero es más viscoso que a valores de pH bajos⁽⁴⁴⁾.

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Generales

Preparación de compuestos poliméricos para ser empleados como agentes de inversión de emulsiones de agua en crudo (W/O).

3.2. Objetivos Específicos

- Síntesis de poliacrilamida y copoliacrilamida – 2-hidroxi etil-metacrilato, con diferentes composiciones, por polimerización vía aniónica.
- Determinación del peso molecular viscosimétrico de los polímeros sintetizados.
- Caracterización espectroscópica mediante las técnicas Infrarrojo (IR).
- Caracterización térmica de los polímeros obtenidos mediante las técnicas de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Estudio de la influencia de la concentración de los polímeros sintetizados en la inversión de emulsiones de agua en crudo.
- Estudio de la influencia del pH y la temperatura en la inversión de emulsiones de agua en crudo en presencia del polímero sintetizado.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Secado de solventes

Los solventes que se emplearon durante la síntesis del iniciador para las reacciones de polimerización, y durante la síntesis vía aniónica de la poliacrilamida, requieren de secado y destilación, empleando para ello los agentes desecantes mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Solventes empleados durante las síntesis.

Solvente	Agente desecante
Tetrahidrofurano	Amalgama de sodio/potasio
tert-Butanol	Sulfato de sodio

4.2. Reactivos y solventes

Los reactivos y solventes que se emplean durante las síntesis se presentan a continuación:

- ✓ Acrilamida (Aldrich) de un 99% de pureza.
- ✓ 2-Hidróxietil metacrilato, suministrada por la empresa Intequim.
- ✓ Litio metálico.
- ✓ Sodio metálico.
- ✓ Potasio metálico.
- ✓ Nitrógeno, suministrado por Gases Industriales de Venezuela.
- ✓ Metanol absoluto (Aldrich).
- ✓ Tetrahidrofurano grado HPLC (Aldrich).

- ✓ tert-Butanol (Aldrich).
- ✓ Persulfato de sodio (Sigma-Aldrich) de un 99% de pureza.
- ✓ Bromuro de potasio, para análisis, ACS (Sharlau) de un 99,5% de pureza.

4.3. Equipos

✓ Los espectros IR se obtuvieron mediante un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet con transformada de Fourier (FT-IR), modelo NEXUS 470, empleando KBr para la realización de las pastillas durante la obtención de los espectros en sólido y, en el caso del monómero 2-hidroxietil-metacrilato y la curva de calibración variando la relación existente entre acrilamida y 2-hidroxietil-metacrilato, celdas de KBr como porta muestras durante la obtención de los espectros mediante película.

✓ Los análisis térmicos se realizaron en un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer DSC7, empleando capsulas de aluminio.

✓ Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizan en un equipo marca Perkin-Elmer TGA6, empleando una capsula de porcelana.

4.4. Síntesis del tert-butóxido de litio

La síntesis del tert-butóxido de litio se llevó a cabo en un sistema de reflujo, en atmósfera inerte de nitrógeno (N_2), al cual se realiza previamente vacío. Para dicha síntesis se empleó dos veces la cantidad de tert-butanol con respecto al litio metálico (ver tabla 2).

Tabla 2. Masa de litio metálico y volumen de tert-butanol empleado durante la síntesis del tert-butóxido de litio.

Masa de litio ($g \pm 0,0001g$)	Volumen de tert-butanol ($ml \pm 0,01ml$)
0,4962	8,00

Se agregó tert-butanol en un balón y se añadió lentamente litio metálico a la solución. Se refluxó hasta que se observó el consumo por completo del litio metálico. Se empleó como solvente de la síntesis THF seco ^{(41), (42)}. El sólido obtenido al finalizar la reacción, se filtró hasta sequedad y se pesó para calcular el rendimiento de la reacción.

4.5. Síntesis de la poliacrilamida

La síntesis de la poliacrilamida se realizó en un Schlenk empleando como iniciador de la reacción de polimerización el tert-butóxido de litio para que esta reacción se llevase a cabo vía aniónica. Hay que tomar las consideraciones de que esta reacción de polimerización debe realizarse bajo atmosfera inerte y que el solvente a usar esté bien seco.

Se agregó en un Schlenk, con atmosfera inerte de N₂, acrilamida y se disolvió en el solvente a emplear, el cual en este caso es el THF. Una vez alcanzada una temperatura de 60°C, se agregó el iniciador (tert-butóxido de litio) al medio y se dejó reaccionar por aproximadamente 2-3 horas a 320 rpm ⁽⁴¹⁾. Para terminar la reacción de polimerización se agregó metanol al medio. Las masas empleadas de acrilamida e iniciador se pesaron en una balanza analítica, las cuales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Masas empleadas de acrilamida y tert-butóxido de litio durante la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica.

Masa acrilamida (g ± 0,0001g)	Masa tert-butóxido de litio (g ± 0,0001g)
1,0062	0,0107
1,0038	0,0161
1,0064	0,0212

El producto obtenido se secó en la estufa por 24 horas a 120°C y se pesó para calcular el rendimiento de la reacción. Luego, se caracterizó mediante técnicas espectrométricas (IR) y térmicas (TGA y DSC). Para la determinación de su peso molecular se empleó la técnica viscosimétrica, la cual permite la obtención de la viscosidad intrínseca del polímero sintetizado. El procedimiento descrito anteriormente se realizó por triplicado, ya que para la reacción de polimerización vía aniónica de la acrilamida, se varió la relación iniciador/monómero en un 2; 1,5 y 1% masa/masa.

Es importante acotar que antes de proceder a la síntesis vía aniónica de la poliacrilamida a 60°C, se realizaron dos reacciones previas bajo las mismas condiciones que las expuestas anteriormente, sólo que una de ellas se realizó a 25°C y la otra a 60°C empleando durante dichas reacciones una relación iniciador/monómero del 1,5 %. Las masas empleadas de acrilamida e iniciador se pesaron en una balanza analítica, las cuales se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Masas empleadas de acrilamida y tert-butóxido de litio durante las reacciones previas para verificar la temperatura de reacción más adecuada para la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica.

Masa acrilamida (g ± 0,0001g)	Masa tert-butóxido de litio (g ± 0,0001g)	Temperatura de reacción (°C)
1,0029	0,0152	25
1,0038	0,0161	60

Como la reacción ocurrió con un rendimiento más elevado a la temperatura de 60°C, entonces se procedió a realizar las reacciones de polimerización faltantes, es decir, las reacciones que poseen una relación iniciador/monómero del 1 y 2%.

4.6. Síntesis de los copolímeros de acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato

Se realizó una serie de reacciones de copolimerización vía aniónica, empleando como iniciador tert-butóxido de litio para verificar que este método sintético es adecuado para la obtención del copolímero acrilamida-2-hidroxietil metacrilato. Estas reacciones se efectuaron variando la relación monómero/monómero (acrilamida/2-hidroxietil metacrilato) y, a su vez, el porcentaje masa de iniciador/masa con respecto a ambos monómeros empleadas en dichas reacciones. Estas reacciones se realizaron bajo atmosfera inerte.

Se agregó en un Schlenk, con atmosfera inerte de N₂, acrilamida y se disolvió en THF. Luego se midió el volumen a emplear de 2-hidroxietil metacrilato y se añadió a la mezcla de reacción. Una vez alcanzada una temperatura de 60°C, se agregó el iniciador (tert-butóxido de litio) al medio y se dejó reaccionar por aproximadamente 2-3 horas a 320 rpm⁽⁴¹⁾. Para terminar la reacción de copolimerización se agregó metanol al medio. Las masas empleadas de acrilamida e iniciador se pesaron en una balanza analítica y el volumen de 2-hidroxietil metacrilato se midió con una pipeta graduada, los cuales se presentan en la tabla 5 mostrada a continuación.

Tabla 5. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidroxietil-metacrilato y tert-butóxido de litio durante la síntesis de los copolímeros vía aniónica.

Masa acrilamida (g ± 0,0001g)	Volumen 2-hidroxietil-metacrilato (ml ± 0,01ml)	Masa de tert-butóxido de lítio (g ± 0,0001g)
0,9564	0,05	0,0165
0,9027	0,10	0,0148
0,8596	0,15	0,0156

El producto obtenido se secó en la estufa por 24 horas a 120°C y se pesó para calcular el rendimiento de la reacción. Sin embargo, en las reacciones que se realizaron el rendimiento es muy bajo, por lo que se procedió a realizar una reacción de copolimerización vía radical libre para verificar si de esta manera se obtienen rendimientos más elevados en la síntesis de este copolímero, empleando como iniciador persulfato de sodio. La reacción se realizó en medio acuoso y atmósfera inerte de nitrógeno.

Para la realización de la reacción de copolimerización vía radical libre, se agregó en un Schlenk, con atmosfera inerte, acrilamida y se disolvió en agua. Luego, se midió el volumen a emplear de 2-hidroxietil-metacrilato y se añadió a la mezcla de reacción. Una vez alcanzada una temperatura de 60°C, se agregó el iniciador disuelto en agua (persulfato de sodio) al medio y se dejó reaccionar por aproximadamente 2-3 horas a 500 rpm^{(45), (46), (47)}. Para terminar la reacción de copolimerización se agregó metanol al medio. Las masas empleadas de acrilamida e iniciador y el volumen de 2-hidróxietil metacrilato se muestran en la tabla 6 presentada a continuación.

Tabla 6. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidróxietil-metacrilato y persulfato de sodio durante la reacción utilizada como prueba para la síntesis de los copolímeros vía radical libre.

Masa acrilamida (g ± 0,0001g)	Volumen 2-hidróxietil-metacrilato (ml ± 0,01ml)	Masa iniciador (g ± 0,0001g)
0,9472	0,05	0,0105

El producto obtenido se secó en la estufa por 24 horas a 120°C y se pesó para calcular el rendimiento de la reacción. Luego, se caracterizó por infrarrojo. Como se obtuvo el producto deseado, se procedió a repetir el procedimiento descrito anteriormente doce veces, debido a que en la reacción de copolimerización vía radical

libre se varia la relación iniciador/monómeros (acrilamida/2-hidroxietil metacrilato) en un 1; 0,5 y 0,2% masa/masa y la relación monómero/monómero (acrilamida/2-hidroxietil metacrilato) en un 95/5, 90/10 y 85/15% masa/masa. Por último, los copolímeros obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (IR) y térmicas (TGA y DSC). Para la determinación de su peso molecular se empleó la técnica viscosimétrica, la cual permite la obtención de la viscosidad intrínseca del copolímero.

Tabla 7. Cantidades empleadas de acrilamida, 2-hidroxietil-metacrilato y persulfato de sodio durante la síntesis de los copolímeros vía radical libre.

Masa acrilamida (g ± 0,0001g)	Volumen 2-hidroxietil-metacrilato (ml ± 0,01ml)	Masa iniciador (g ± 0,0001g)
0,9482	0,05	0,0025
0,9505	0,05	0,0055
0,9472	0,05	0,0105
0,9034	0,10	0,0026
0,9003	0,10	0,0058
0,9027	0,10	0,0108
0,8540	0,15	0,0022
0,8521	0,15	0,0056
0,8519	0,15	0,0106

4.7. Características de la muestra

La muestra objeto de estudio en esta investigación es de crudo pesado-extrapesado proveniente de una fosa petrolera ubicada en el campo laboral y residencial San Tomé perteneciente a PDVSA ubicado a unos 14 km de El Tigre,

Estado Anzoátegui⁽⁴⁸⁾. Esta muestra es de crudo, sedimentos, agua y demás desechos que se generan durante la explotación y producción de crudo en los pozos petroleros.



Figura 17. Ubicación geográfica del campo petrolero de San Tomé, El Tigre, Estado Anzoátegui⁽⁴⁹⁾.

Con la finalidad de conocer la proporción de crudo, sedimentos, agua emulsionada y agua no emulsionada, en primer lugar, se separó el agua no emulsionada del crudo y se determinó su pH con papel pH marca Hydrion. Luego, para saber la composición de agua emulsionada, sedimentos y crudo presentes en la muestra se tomaron tres alícuotas de muestra a las que se agregó tolueno en un tubo de centrifuga (las cantidades empleadas de muestra y tolueno se muestran en la tabla 8). Se centrifugó y se separó el sobrenadante del sólido depositado en el fondo del tubo de centrifuga y, posteriormente, se pesó para determinar la cantidad de sedimentos presentes en la muestra. Por último, la solución resultante se destiló y, de esta manera,

se obtuvo la cantidad de agua emulsionada presente en la muestra. Por diferencia se obtuvo la cantidad de crudo presente en la misma.

Tabla 8. Masa de las alícuotas tomadas de muestra y volumen de tolueno empleado durante la caracterización de la muestra.

Masa de la muestra (g \pm 0,0001g)	Volumen de tolueno (ml \pm 0,1ml)
3,1779	6,0
3,9657	6,0
3,3222	6,0

4.8. Ensayos previos con la muestra de crudo

Antes de iniciar los ensayos para observar si ocurre la inversión de la emulsión de la muestra de crudo en presencia de las soluciones acuosas de los polímeros sintetizados durante la investigación, se llevó a cabo una serie de ensayos con la finalidad de verificar el comportamiento de dichas muestras bajo la influencia de los parámetros objeto a estudio sin presencia de los polímeros sintetizados, los cuales son: pH y temperatura. Para determinar, aproximadamente, la relación que debe existir entre la muestra y la solución acuosa se realizaron dos ensayos variando la relación entre agua sin polímero y la muestra en las proporciones de 1:1 y 4:1, respectivamente, a 25°C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm durante 3 horas.

Una vez obtenida la relación más adecuada que debe haber entre la solución acuosa y la muestra, se procedió a efectuar más ensayos variando el pH de la solución manteniendo fija la temperatura a 25°C y la agitación constante a 1000 rpm durante 3 horas. Este mismo procedimiento se repitió dos veces más a las temperaturas de 45 y 65°C, como se presenta en la tabla 9.

Tabla 9. Secuencia llevada a cabo durante la realización de los ensayos previos con la muestra sin presencia de los polímeros sintetizados.

Temperatura (°C)	pH del agua
25	
45	4, 7, 10
65	

4.9. Ensayos con la muestra bajo la influencia de los polímeros y copolímeros sintetizados

Con la mejor relación entre la fase oleica y la fase acuosa de la emulsión, se procedió a iniciar los ensayos para verificar si ocurre la inversión de la emulsión de agua en crudo a una emulsión de crudo en agua, empleando para esto diferentes soluciones acuosas de los polímeros y copolímeros a diferentes concentraciones, pH y temperatura, manteniendo una agitación constante a 1000 rpm y variando un solo parámetro por ensayo, con el fin de observar el comportamiento del sistema en estudio por la modificación de un parámetro a la vez.

Se tomaron alícuotas de la solución polimérica y de crudo, manteniendo una relación entre ellas de 4:1, respectivamente. En la tabla 10 se muestran los parámetros a variar.

Tabla 10. Parámetros a modificar durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo.

Concentración de polímero (% m/v)	pH	Temperatura (°C)
0,5; 1; 1,5	4, 7, 10	25, 45, 65

Se eligió la poliacrilamida sintetizada vía aniónica como ejemplo. En primer lugar, se realizaron ensayos con la muestra agregando la alícuota necesaria de polímero a diferentes concentraciones, a una temperatura y pH constantes y se procedió a agregar la alícuota necesaria de muestra con una agitación constante de 1000 rpm durante 3 horas en 3 frascos. En la tabla 11 se muestra como varían los diferentes parámetros a modificar.

Tabla 11. Variación de la concentración del polímero durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

Concentración (% m/v)	pH	Temperatura (°C)
0,5		
1	7	25
1,5		

Después de realizar este paso, se eligió el ensayo que presentó un mejor resultado y se procedió a la modificación de otro parámetro. Tomando como mejor resultado el observado en el ensayo con una concentración de polímero del 1% m/v, se varió el pH de la solución polimérica y se mantuvo una temperatura y una agitación constante de 1000 rpm durante 3 horas.

Tabla 12. Variación del pH durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

Concentración (% m/v)	pH	Temperatura (°C)
1	4	25
	10	

Posteriormente, se eligió el ensayo que presentó un mejor resultado y se procedió a la modificación de otro parámetro. Tomando como mejor resultado el observado el ensayo con pH 7, se varió la temperatura a la cual se realizó el ensayo, manteniendo los demás parámetros y una agitación constante de 1000 rpm durante 3 horas.

Tabla 13. Variación de la temperatura durante el estudio de la inversión de la emulsión de agua en crudo en presencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

Concentración (% m/v)	pH	Temperatura (°C)
1	7	45
		65

Al finalizar esta serie de ensayos se eligió el mejor resultado, el cual fue comparado con los resultados obtenidos con los demás polímeros sintetizados, por lo que se tuvo conocimiento de cuál polímero es el que presentó un mejor comportamiento para invertir la emulsión de agua en crudo objeto de estudio.

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Síntesis del tert-butóxido de litio

En la tabla 14 se muestra el rendimiento obtenido durante la síntesis del iniciador tert-butóxido de litio. A medida que transcurre la reacción, se forma un sólido blanco y comienza el consumo de litio.

Tabla 14. Masa de tert-butóxido de litio obtenida y rendimiento obtenido durante su síntesis.

Masa tert-butóxido de litio (g \pm 0,0001g)	% Rendimiento
3,2922	57,5 \pm 0,1

El rendimiento para esta reacción reportado por Gur'eva y colaboradores ⁽⁴¹⁾ durante la síntesis del tert-butóxido de litio empleando un exceso de tert-butanol es del 75%, por lo que, el rendimiento obtenido durante la síntesis de éste en esta investigación, cercano al 60%, es un poco más bajo al reportado en la literatura. Esta diferencia se puede deber a que no se encontraba suficientemente libre de agua el medio de reacción (THF).

5.2. Síntesis de la poliacrilamida

Para llevar a cabo la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica, fue necesario realizar por lo menos dos reacciones previas para establecer la temperatura de reacción para obtener rendimientos elevados. Las temperaturas que se estudiaron fueron 25°C y 60°C. En la tabla 15 se muestran los valores de los rendimientos conseguidos durante estas dos reacciones, por lo que se puede evidenciar que es necesario la aplicación de calor al sistema para que ocurra la polimerización, debido a que éste promueve el

choque entre las moléculas de iniciador y monómero, lo que favorece la formación del polímero.

Tabla 15. Rendimientos obtenidos durante los ensayos realizados para la optimización de la temperatura de la reacción de polimerización.

Temperatura de reacción (°C)	% tert-Butóxido de litio/acrilamida	% Rendimiento
25	1,52 ± 0,01	18,54 ± 0,01
60	1,60 ± 0,01	88,86 ± 0,01

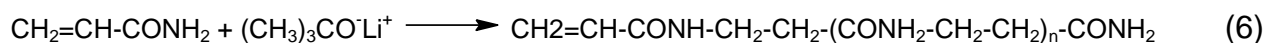
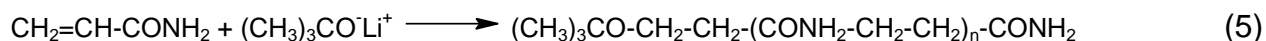
La tabla 16 muestra los rendimientos obtenidos durante la síntesis de la poliacrilamida empleando como iniciador para ésta el tert-butóxido de litio.

Tabla 16. Resultados obtenidos durante la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica.

% tert-Butóxido de litio/acrilamida	% Rendimiento
1,06 ± 0,01	89,59 ± 0,01
1,60 ± 0,01	88,86 ± 0,01
2,11 ± 0,01	85,37 ± 0,01

La iniciación de esta reacción podría ocurrir de dos maneras ⁽⁴¹⁾: una de ellas es por un ataque nucleofílico del ion tert-butóxido al doble enlace presente en la acrilamida, originando una carga negativa sobre el carbono α al grupo carbonilo de la amida, el cual, se convierte en un nucleofilo que ataca el doble enlace de otros monómeros, ocurriendo la etapa de propagación de esta reacción de polimerización (ver Ec. 5). La otra manera en que puede iniciarse esta reacción es que ocurra una reacción ácido-base entre el tert-butóxido de litio y el protón del nitrógeno de la acrilamida, por lo que se formaría una carga negativa sobre el átomo de nitrógeno, la

cual podría atacar el doble enlace de otros monómeros, promoviendo la propagación de esta reacción (ver Ec. 6).



Para la terminación de esta síntesis se emplea metanol, debido a que el polímero vivo toma el protón disponible del metanol y ocurre la formación del producto deseado.

Es importante tomar en cuenta que estas reacciones se deben llevar a cabo bajo atmósfera inerte, ya que la presencia de oxígeno durante éstas provocaría la obtención de un producto con una coloración amarilla, cuando el producto que se debe obtener es un sólido blanco. Además, es necesario llevar a cabo la reacción en un solvente que se encuentre seco, debido a que la presencia de agua provocaría la terminación de la reacción, lo que conduciría a la obtención de rendimientos menores.

5.3. Síntesis de los copolímeros acrilamida-2-hidroxi-etil-metacrilato

En la tabla 17 se presentan los resultados obtenidos durante las reacciones para la obtención de los copolímeros de acrilamida-2-hidroxi-etil-metacrilato. Como se puede observar los rendimientos de estas reacciones fueron bajos. Las reacciones se efectuaron a una temperatura de 60°C.

Tabla 17. Rendimientos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía aniónica entre la acrilamida y el 2-hidróxietil-metacrilato a 60°C.

% Composición del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato	% tert-Butóxido de litio/(acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato)	% Rendimiento
95/5	1,6 ± 0,3	22 ± 4
89/11	1,5 ± 0,2	24 ± 2
84/16	1,5 ± 0,1	20 ± 1

Debido a que los resultados obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía aniónica fueron bajos, se procedió a realizar dicha reacción mediante otro método sintético. Se cambió el iniciador a emplear por el persulfato de sodio, el cual es un iniciador de reacciones de polimerización por vía radical libre.

El rendimiento obtenido mediante este método sintético fue del 92 %. Se procedió a efectuar las síntesis restantes vía radical libre. En la tabla 18 se muestran los rendimientos obtenidos mediante la utilización de este método sintético.

Tabla 18. Rendimientos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre entre la acrilamida y el 2-hidróxietil-metacrilato a 60°C.

% Composición del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato	% persulfato de sodio/(acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato)	% Rendimiento
95/5	1,0 ± 0,2	92 ± 18
95/5	0,6 ± 0,1	92 ± 18
95/5	0,25 ± 0,05	87 ± 17
89/11	1,1 ± 0,1	89 ± 9
89/11	0,58 ± 0,06	93 ± 9
89/11	0,26 ± 0,03	88 ± 9
84/16	1,05 ± 0,07	89 ± 6
84/16	0,55 ± 0,04	79 ± 5
84/16	0,22 ± 0,02	87 ± 6

Como se puede observar en la tabla 18 los rendimientos de las reacciones de copolimerización entre la acrilamida y el 2-hidróxietil-metacrilato van desde el 79% hasta el 92 %, los cuales son rendimientos elevados para estas reacciones. Es necesario destacar que el producto obtenido de estas reacciones, como se verá en la sección de peso molecular viscosimétrico, es una mezcla de homopolímero (poliacrilamida) y su correspondiente copolímero, por lo que, el rendimiento calculado es en base a la mezcla de productos y no sólo tomando en cuenta al copolímero.

5.4. Caracterización de los polímeros y copolímeros sintetizados

Los productos obtenidos fueron caracterizados por diferentes métodos, como se verá en las próximas secciones, con la finalidad de observar su comportamiento y sus características.

5.4.1. Caracterización de los productos por infrarrojo

Para verificar que los productos obtenidos a partir de las reacciones de polimerización vía aniónica y copolimerización vía radical libre son los deseados, se procedió a caracterizar dichos productos empleando la técnica espectroscopia de infrarrojo.

Para la caracterización de la poliacrilamida vía aniónica fue necesario tomar los espectros de IR a la acrilamida (figura 18) y de la poliacrilamida usada como referencia (figura 19); estos espectros fueron tomados empleando pastillas de KBr. El espectro de la acrilamida fue tomado con la finalidad de observar si en el producto obtenido todavía se encontraban las bandas correspondientes a los C sp², las cuales se presentan en las regiones comprendidas entre 1420 – 1290 cm⁻¹ y 1005 – 675 cm⁻¹ y el espectro de la poliacrilamida fue tomado para comparar ambos productos y verificar que las bandas más importantes de los productos aparecieran en la misma región de número de onda.

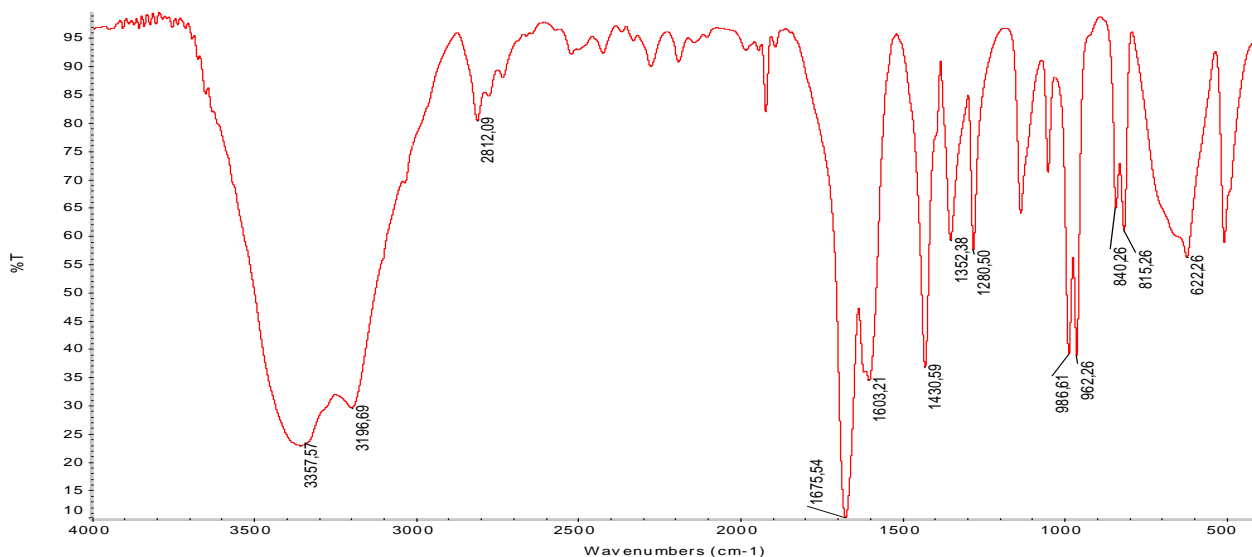


Figura 18. Espectro de infrarrojo de la acrilamida.

En la tabla 19 se muestran las bandas observadas en el espectro de la acrilamida y su asignación correspondiente.

Tabla 19. Bandas observadas en el espectro de la acrilamida.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm ⁻¹)	Número de onda observado (cm ⁻¹)
Tensión -NH ₂	3500 – 3300	3358, 3197
Tensión =CH ₂	3095 – 3075	2812
Tensión C=O	1740 – 1630	1676
Tensión N-C=O simétrica	1630 – 1510	1603
Flexión =CH en el plano	1420 – 1290 (sin importancia práctica)	1431, 1352, 1280
Flexión =CH fuera del plano	1005 – 675	987, 962 y 840, 815
Flexión NH fuera del plano	750 – 600	622

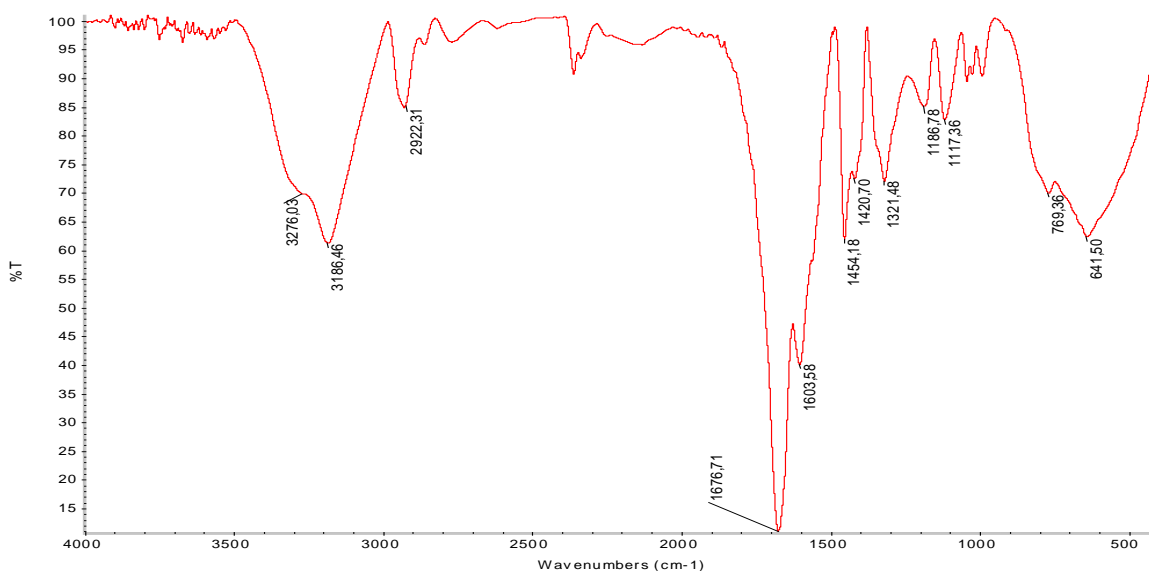


Figura 19. Espectro de infrarrojo de la poliacrilamida comercial.

En la tabla 20 se muestran las bandas observadas en el espectro de la poliacrilamida usada como referencia y su asignación correspondiente.

Tabla 20. Bandas observadas en el espectro de la poliacrilamida comercial.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm⁻¹)	Número de onda observado (cm⁻¹)
Tensión -NH ₂	3500 – 3300	3276, 3186
Tensión -C-H	3000 – 2840	2922
Tensión C=O	1740 – 1630	1677
Tensión N-C=O simétrica	1630 – 1510	1604
Flexión -CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1454
Flexión CH ₂ -C=O	~1425	1421
Flexión -CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1322
Vibración esquelal -CH ₃	1250 – 800 (intensidad variable: sin importancia práctica)	1187, 1117
Vibración esquelal -CH ₂	770 – 720	769
Flexión NH fuera del plano	750 – 600	642

Como se puede observar en el espectro de la poliacrilamida usada como referencia, ocurre la desaparición de las bandas características de los C sp², 1420 – 1290 cm⁻¹ y 1005 – 675 cm⁻¹, de la acrilamida, por lo que se evidencia que ocurrió la polimerización de este monómero. Además, se puede observar la aparición de bandas características de C sp³, como lo es la banda que aparece en 2922 cm⁻¹ correspondiente a la tensión -C-H y la banda a 1454 cm⁻¹ correspondiente a la flexión -CH₃ simétrica.

Los espectros de IR obtenidos de los diferentes polímeros de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica, con su respectiva comparación con el espectro de la poliacrilamida usada como referencia, se puede observar en la figura 20. Al realizar la comparación de los espectros de los productos con el espectro de la poliacrilamida comercial, dichos espectros poseen muchas similitudes en cuanto a la región a la que aparecen las diferentes bandas. La banda del carbonilo, la cual aparece como una doble banda, para los productos se ubica entre $1670\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$ y $1560\text{-}1534\text{ cm}^{-1}$, lo cual comparado con la región en la que aparecen esas mismas bandas en la poliacrilamida comercial, 1677 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} , es muy similar. La diferencia se puede deber a que ambos productos fueron obtenidos mediante diferentes métodos sintéticos. Sin embargo, en general, los espectros de los productos y de la poliacrilamida comercial son muy parecidos, es decir, que poseen un comportamiento bastante similar.

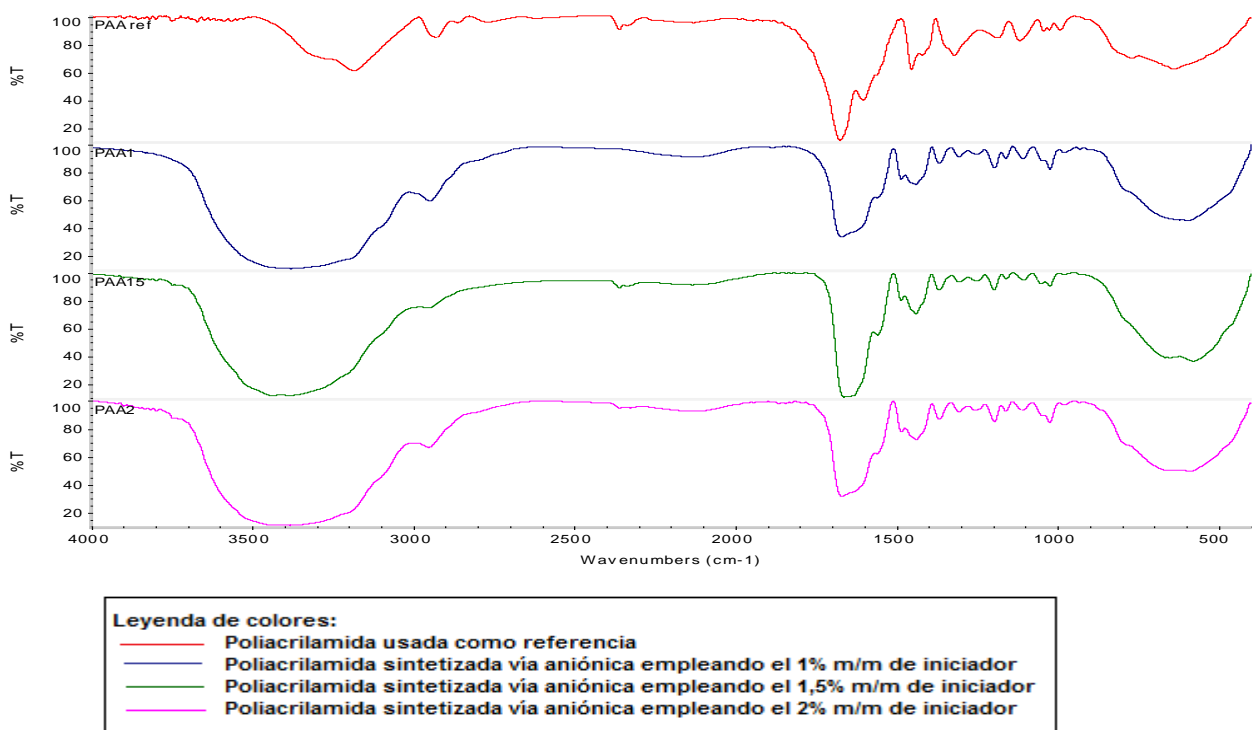


Figura 20. Espectros infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica y su comparación con el espectro de la poliacrilamida usada como referencia.

Para la correspondiente caracterización de los productos obtenidos durante las copolimerizaciones, se realizó un espectro de IR al poli-2-hidroxietil-metacrilato, con la finalidad de observar en que regiones aparecen las bandas del carbonilo de este polímero y, además, se tomó un espectro del monómero 2-hidroxietil-metacrilato, para realizar la comparación de ambos espectros y determinar si en realidad ocurrió la reacción de polimerización de este monómero. En la tabla 21 se muestran las bandas observadas en el espectro del poli-2-hidroxietil-metacrilato sintetizado vía radical libre empleando persulfato de sodio como iniciador durante la reacción de obtención de este polímero (figura 21) y su asignación correspondiente y en la tabla 22 y figura 22 se muestran las asignaciones y el espectro IR del monómero 2-hidroxietil-metacrilato.

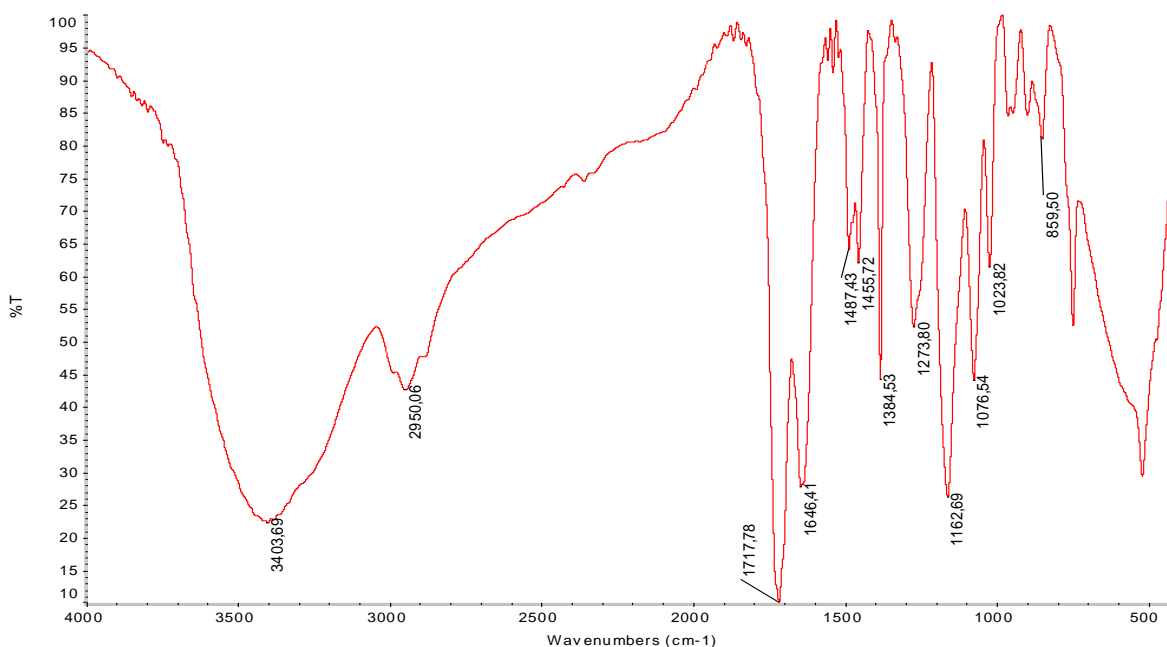


Figura 21. Espectro de infrarrojo del poli-2-hidroxietil-metacrilato sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.

Tabla 21. Bandas observadas en el espectro del poli-2-hidroxietil-metacrilato sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm⁻¹)	Número de onda observado (cm⁻¹)
Tensión –OH	3500 – 3200 (polímero)	3404
Tensión –C-H	3000 – 2840	2950
Tensión C=O	1775 – 1650	1718, 1646
Flexión –CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1487, 1456
Flexión –CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1384
Flexión –OH en el plano	1450 – 1200 (media, sin importancia práctica)	1273
Tensión C-O	1260 – 970 (a menudo doblete)	1163, 1076
Vibración esquelética –CH ₃	1250 – 800 (intensidad variable, sin importancia práctica)	1024, 860

Como se puede observar en la figura 21 ocurre la desaparición de la banda del doble enlace C=C a 948 cm⁻¹ y la banda correspondiente al –OH se vuelve más ancha, la cual es característica en los espectros de polímeros que poseen grupos –OH.

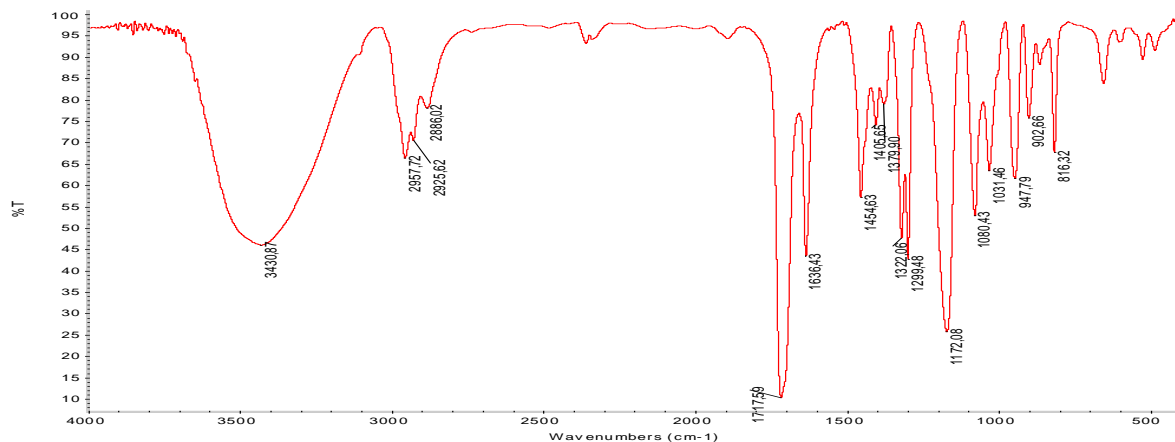
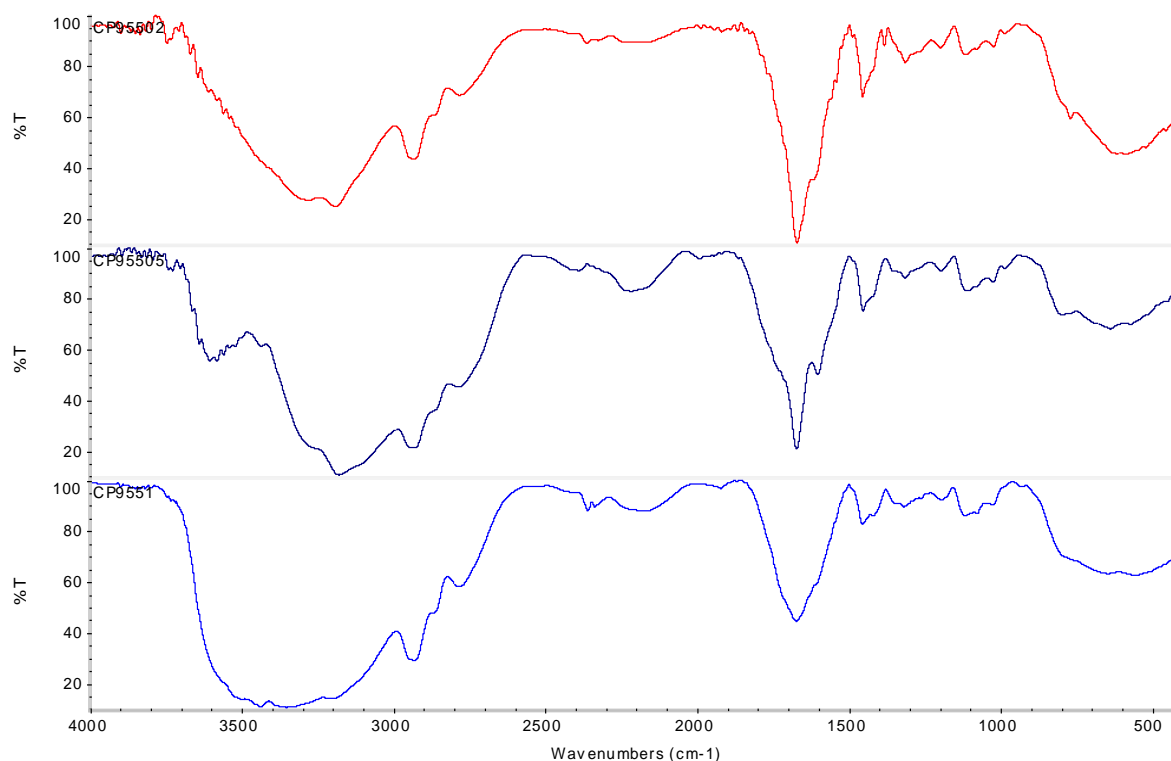


Figura 22. Espectro de infrarrojo del 2-hidroxietil-metacrilato.

Tabla 22. Bandas observadas en el espectro del 2-hidroxietil-metacrilato.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm ⁻¹)	Número de onda observado (cm ⁻¹)
Tensión –OH	3650 – 3200	3431
Tensión –C-H	3000 – 2840	2958, 2926, 2886
Tensión C=O	1775 – 1650	1718, 1636
Flexión –CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1454
Flexión CH ₂ -C=O	~1425	1405
Flexión –CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1380
Flexión –OH en el plano	1450 – 1200 (media, sin importancia práctica)	1322, 1300
Tensión C-O	1260 – 970 (a menudo doblete)	1080, 1031
Vibración esquelética –CH ₃	1250 – 800 (intensidad variable, sin importancia práctica)	1172, 903, 816
Flexión C=CH ₂ fuera del plano	~940	948

En general, como se puede observar en las figuras 23, 24 y 25 y en las tablas 23, 24 y 25, los espectros de los copolímeros sintetizados son muy similares entre ellos, pero a su vez, diferentes a los espectros obtenidos de la poliacrilamida. En estos espectros aparece la banda ancha característica de los grupo $-OH$ en un número de onda de aproximadamente 3440 cm^{-1} . Además, no se observa la presencia de ninguna banda característica de Csp^2 , por lo que se puede decir que la reacción de copolimerización si se llevó a cabo.



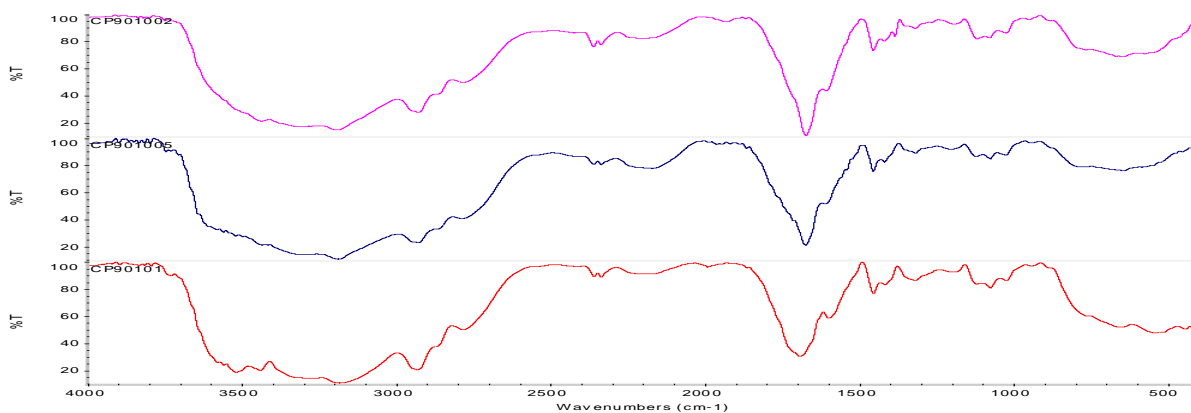
Legenda de colores:

- Copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m al 0,2 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m al 0,5 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m al 1 % m/m de iniciador.

Figura 23. Espectros infrarrojo de los copolímeros 95/5 sintetizados vía radical libre.

Tabla 23. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxi-etil-metacrilato (95:5 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm ⁻¹)	Número de onda observado (cm ⁻¹)
Tensión –OH	3500 – 3200 (polímero)	3441
Tensión –NH ₂	3500 – 3300	3355, 3193
Tensión –C-H	3000 – 2840	2933, 2786
Tensión C=O	1740 – 1630	1673
Tensión N-C=O simétrica	1630 – 1510	1603
Flexión –CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1455
Flexión CH ₂ -C=O	~1425	1418
Flexión –CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1319
Tensión C-O	1260 – 970 (a menudo doblete)	1121, 1078



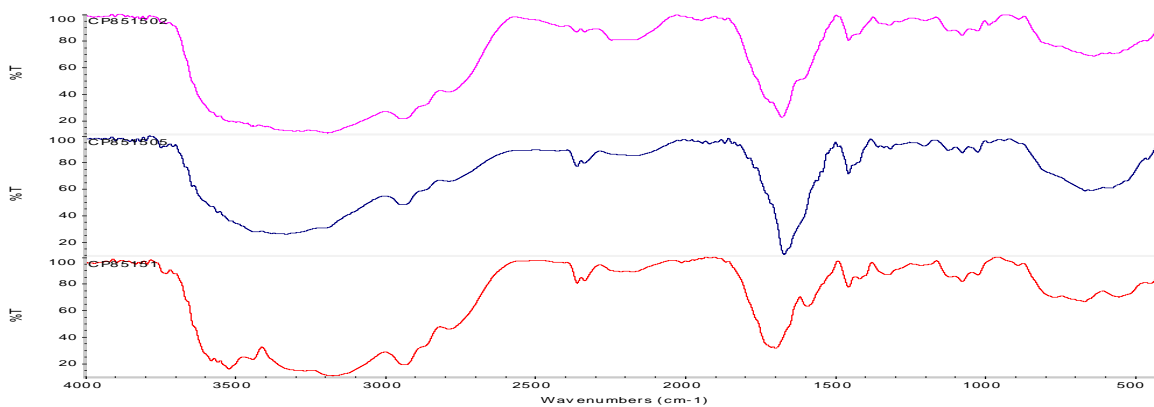
Leyenda de colores:

- Copolímero acrilamida/2-hidróxi-etil-metacrilato 90/10 m/m al 0,2 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxi-etil-metacrilato 90/10 m/m al 0,5 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxi-etil-metacrilato 90/10 m/m al 1 % m/m de iniciador.

Figura 24. Espectros infrarrojo de los copolímeros 90/10 sintetizados vía radical libre.

Tabla 24. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxiethyl-metacrilato (90:10 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm ⁻¹)	Número de onda observado (cm ⁻¹)
Tensión –OH	3500 – 3200 (polímero)	3441
Tensión –NH ₂	3500 – 3300	3302, 3180
Tensión –C-H	3000 – 2840	2932, 2784
Tensión C=O	1740 – 1630	1689
Tensión N-C=O simétrica	1630 – 1510	1603
Flexión –CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1458
Flexión CH ₂ -C=O	~1425	1418
Flexión –CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1316
Tensión C-O	1260 – 970 (a menudo doblete)	1117, 1074



Leyenda de colores:

- Copolímero acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato 85/15 m/m al 0,2 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato 85/15 m/m al 0,5 % m/m de iniciador.
- Copolímero acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato 85/15 m/m al 1 % m/m de iniciador.

Figura 25. Espectros infrarrojo de los copolímeros 85/15 sintetizados vía radical libre.

Tabla 25. Bandas observadas en el espectro del copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato (85:15 m/m) sintetizado empleando el 1% m/m de persulfato de sodio.

Asignación	Intervalo normal reportado (cm^{-1})	Número de onda observado (cm^{-1})
Tensión –OH	3500 – 3200 (polímero)	3445
Tensión –NH ₂	3500 – 3300	3293, 3177
Tensión –C-H	3000 – 2840	2935, 2780
Tensión C=O	1740 – 1630	1697
Tensión N-C=O simétrica	1630 – 1510	1594
Flexión –CH ₃ asimétrica	1470 – 1430	1458
Flexión CH ₂ -C=O	~1425	1418
Flexión –CH ₃ simétrica	1395 – 1365	1322
Tensión C-O	1260 – 970 (a menudo doblete)	1117, 1071

5.4.2. Peso molecular viscosimétrico

Como los polímeros y copolímeros obtenidos fueron sintetizados empleando diferentes relaciones de iniciador/monómero, se espera que los pesos moleculares difieran entre éstos, además de que es importante tener conocimiento de los pesos moleculares de los productos, debido a que éstos son empleados como surfactantes para la inversión de las emulsiones de agua en crudo y se quiere observar si hay influencia del peso molecular en la inversión de la emulsión. Sin embargo, como la técnica que se emplea para la determinación del peso molecular de dichos productos no es muy exacta (viscosimetría), antes de proceder a determinar la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica, se realiza una prueba para

verificar si los resultados obtenidos empleando esta técnica son confiables con poliacrilamida comercial usada como referencia.

Los resultados se muestran en la figura 26 (ver anexo 3). En la tabla 26 se muestra el peso molecular en masa proporcionado en las especificaciones de la poliacrilamida comercial y el peso molecular viscosimétrico obtenido.

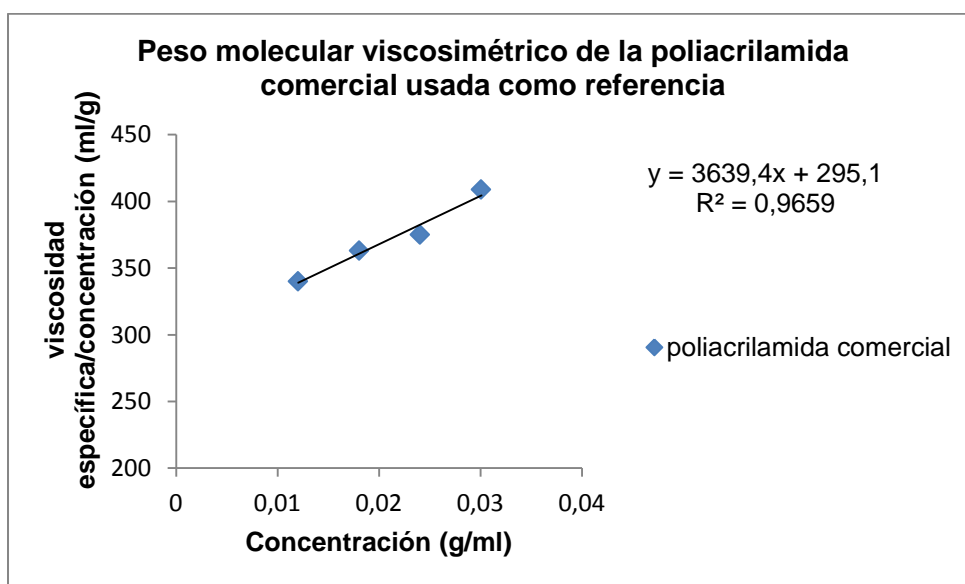


Figura 26. Curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida usada como referencia.

Tabla 26. Peso molecular en masa y peso molecular viscosimétrico de la poliacrilamida de referencia.

Poliacrilamida 10% aniónica sintetizada vía radical libre	
M en masa (g/mol)	M viscosimétrico (g/mol)*
500.000	480.000 ± 20.000

*Los parámetros de Mark-Houwink empleados fueron $k=0,65 \times 10^{-2}$ y $a=0,82$ ⁽⁵⁰⁾.

El peso molecular obtenido mediante la técnica viscosimétrica es muy similar al peso molecular en masa reportado en las especificaciones de la poliacrilamida. Por medio de la viscosidad intrínseca se obtuvo un peso molecular menor al que se obtiene en masa, lo cual coincide con lo encontrado en la literatura, por lo que se esperaba este resultado ⁽³⁶⁾. Ya que el peso molecular viscosimétrico es muy similar a su peso molecular en masa, se procedió a determinar el peso molecular de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica. Los resultados obtenidos expresados en base a la viscosidad intrínseca se muestran en la tabla 27. Las curvas empleadas para la obtención de estos resultados se encuentran en la figura 27 (ver de anexo 4 a anexo 6).

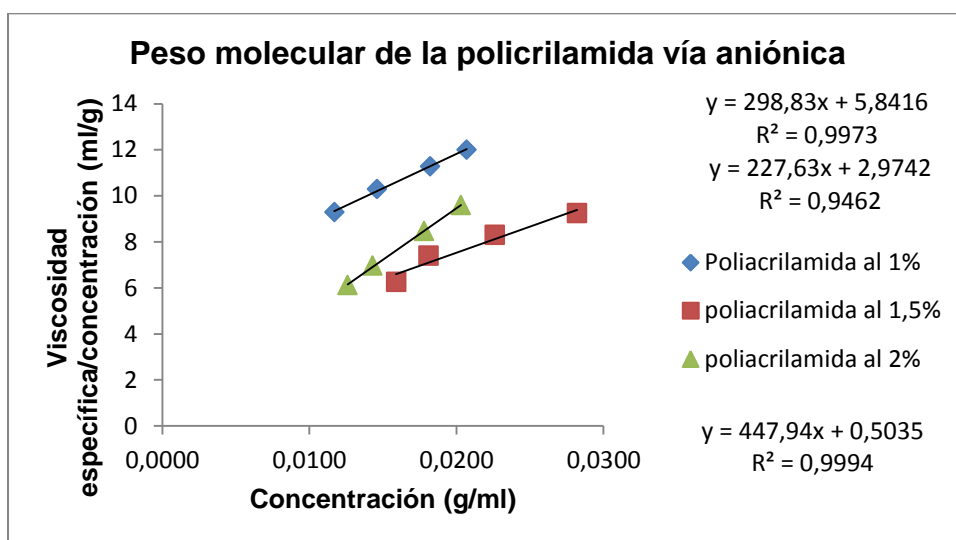


Figura 27. Curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

Tabla 27. Viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

% tert-Butóxido de litio/acrilamida	Viscosidad intrínseca (ml/g)
1,06 ± 0,01	5,8 ± 0,2
1,60 ± 0,01	3,0 ± 0,8
2,11 ± 0,01	0,5 ± 0,1

Se puede observar en los resultados obtenidos en base a las viscosidades intrínsecas de los diferentes polímeros sintetizados, como ésta disminuye a medida que la relación existente entre el iniciador y el monómero aumenta, lo cual es indicativo de que el peso molecular del polímero disminuye, lo que a su vez coincide con lo encontrado en la literatura ⁽³⁶⁾. No es posible el cálculo del peso molecular de estos polímeros, debido a que las constantes de Mark-Houwink no se encuentran reportadas bajo las condiciones de síntesis empleadas en esta investigación ⁽⁵⁰⁾.

Cuando se procedió a determinar el peso molecular de los copolímeros sintetizados vía radical libre, se encontró que sólo una parte de estos productos se solubilizaba en agua y la otra parte no se solubilizaba en ningún solvente o mezcla de solventes probados (ver tabla 28), lo que se observó fue su hinchamiento en agua y en la mezcla agua/metanol 3/2, aunque su hinchamiento en esta mezcla fue menor al presentado en agua; sin embargo, en los solventes restantes no ocurrió nada. Por lo que, a medida que se disminuye la constante dieléctrica del solvente o mezcla de solventes probado, la solubilidad de estos copolímeros disminuye.

Tabla 28. Resultados obtenidos durante los ensayos de solubilidad de los copolímeros.

Solvente	Observaciones
Agua	Presenta un buen hinchamiento
Agua:metanol (3:2)	Presenta un hinchamiento menor que al observado con agua
Agua:metanol (1:1)	Presenta un hinchamiento menor que al observado con la mezcla agua: metanol (3:2)
Dietilenglicol	Insoluble
Diclorometano	Insoluble
Tolueno	Insoluble

Como consecuencia, se procedió a separar la parte soluble en agua del producto de la parte insoluble en agua y tomarles un espectro de IR por separado. Se obtuvo que el residuo soluble en agua es poliacrilamida, ver figura 28, y el residuo que presenta un buen hinchamiento en agua pero no se solubiliza es el copolímero acrilamida-2-hidróxietilmetacrilato, ver figura 29.

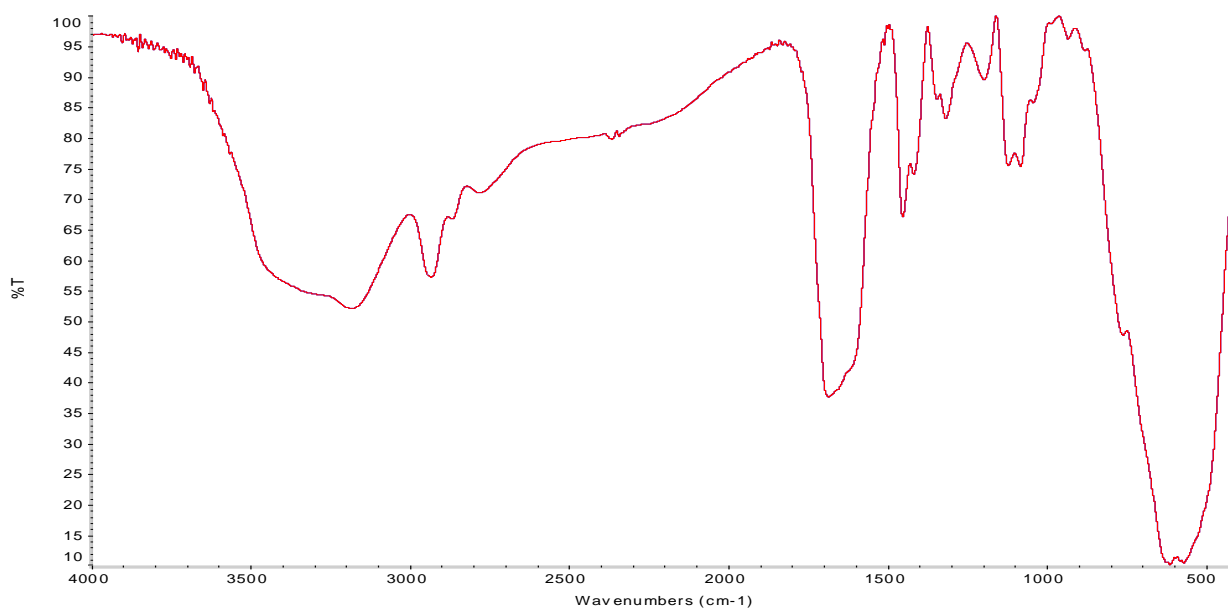


Figura 28. Espectro infrarrojo de la parte soluble de los productos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre.

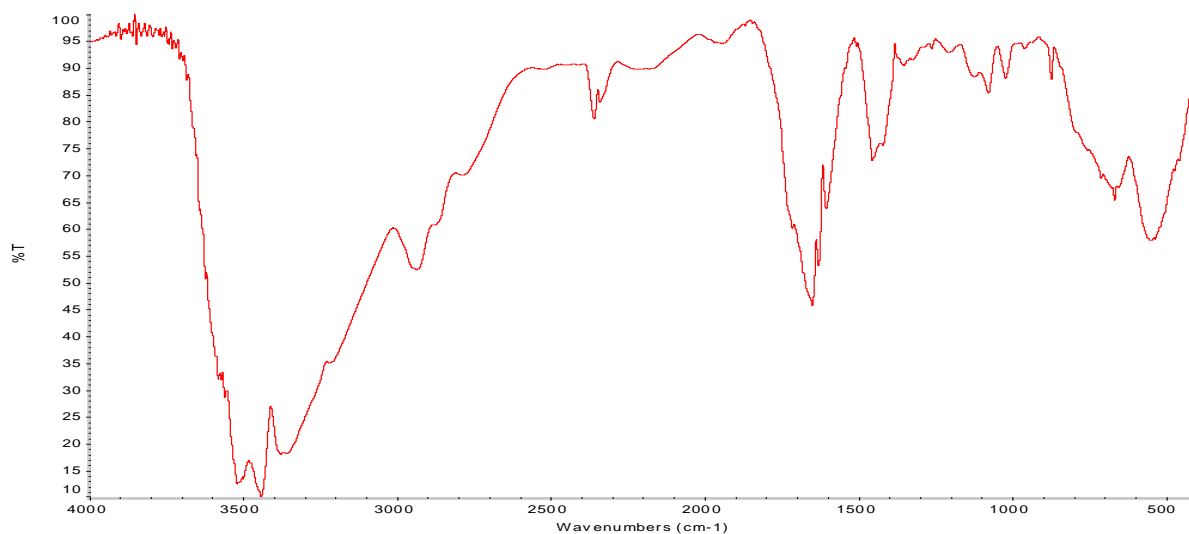


Figura 29. Espectro infrarrojo de la parte insoluble de los productos obtenidos durante las reacciones de copolimerización vía radical libre.

A partir de la figura 28 y la figura 29, se puede observar como la presencia de pequeñas cantidades del monómero 2-hidróxietil-metacrilato pueden afectar la solubilidad de este copolímero hasta hacerlo insoluble en agua.

5.4.3. Composición acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato de los copolímeros sintetizados vía radical libre

Se procedió a determinar la relación existente entre los monómeros acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato por medio de la elaboración de una curva de calibración, empleando diferentes proporciones entre acrilamida y 2-hidróxietil-metacrilato, obtenida mediante la técnica de infrarrojo tomando como bandas de referencia la banda de tensión N-C=O simétrica de la acrilamida y la banda de tensión C-O del 2-hidróxietil-metacrilato que aparecen a los 1603 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , respectivamente. Los datos empleados para la realización de la curva de calibración se muestran en la tabla 29 y la curva de calibración es presentada en la figura 30.

Tabla 29. Datos empleados durante la elaboración de la curva de calibración para la determinación de la composición de acrilamida y 2-hidróxietil-metacrilato presente en los copolímeros sintetizados vía radical libre.

% 2-hidróxietil-metacrilato	Área de la banda N-C=O de la acrilamida	Área de la banda C-O del 2-hidróxietil-metacrilato	Área 2-hidróxietil-metacrilato/Área acrilamida
90	3 ± 1	$7,8 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,9$
49	$4,2 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
30	$5,7 \pm 0,9$	$0,8 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,03$

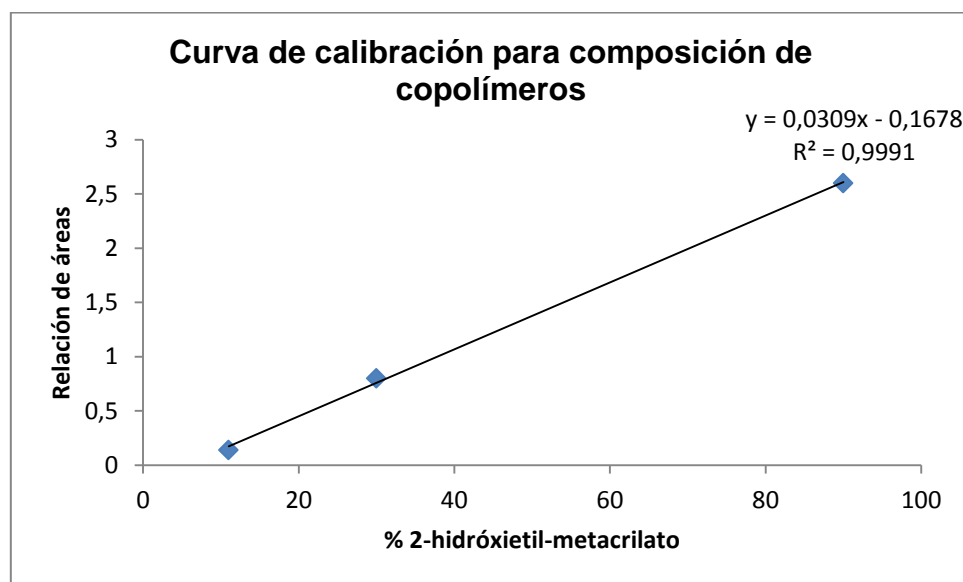


Figura 30. Curva de calibración para determinación de composición de los copolímeros.

A partir de la ecuación de la recta de la figura 30 y la relación de áreas de las bandas de C=O de la acrilamida y la banda C-O del 2-hidróxietil-metacrilato calculadas por medio de los espectros de infrarrojo de los copolímeros, se obtuvo la relación

presente entre ambos monómeros en dichos copolímeros. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 30.

Tabla 30. Composición de los copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato sintetizados vía radical libre.

Copolímero	Relación de áreas	% 2-hidróxietil-metacrilato en los copolímeros
95/5 sintetizado al 0,2 % de iniciador	0,08 ± 0,03	8 ± 3
95/5 sintetizado al 0,5 % de iniciador	0,08 ± 0,06	8 ± 6
95/5 sintetizado al 1 % de iniciador	1,0 ± 0,3	38 ± 13
90/10 sintetizado al 0,2 % de iniciador	0,9 ± 0,2	35 ± 10
90/10 sintetizado al 0,5 % de iniciador	1,6 ± 0,5	57 ± 21
90/10 sintetizado al 1 % de iniciador	0,8 ± 0,1	31 ± 7
85/15 sintetizado al 0,2 % de iniciador	1,4 ± 0,3	51 ± 14
85/15 sintetizado al 0,5 % de iniciador	0,11 ± 0,04	9 ± 4
85/15 sintetizado al 1 % de iniciador	1,3 ± 0,2	48 ± 11

Como se puede observar en los resultados presentados en la tabla 30, la relación existente entre la acrilamida y el 2-hidróxietil-metacrilato varía desde 92/8 m/m hasta 43/57 m/m, respectivamente. Estos resultados explicarían el hecho de que el copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato sea insoluble en agua, ya que la proporción de 2-hidróxietil-metacrilato presente en los copolímeros es mayor a la esperada y, además, explicaría la obtención de homopolímero acrilamida, ya que el monómero 2-hidróxietil-metacrilato se acaba antes de que reaccione toda la acrilamida presente en el medio de reacción, por lo que la acrilamida restante reacciona entre ella produciendo poliacrilamida.

También se observa, a partir de los resultados mostrados en la figura 31, que cuando se emplea aproximadamente el 1 % de iniciador con respecto a ambos monómeros (acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato), el copolímero que se obtiene presenta una relación similar, la cual va desde 79/31 – 52/48 m/m (acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato). Además, para el caso del copolímero 95/5 m/m acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato, se observa que cuando se emplean porcentajes de iniciador entre 0,2 y 0,5 % se obtiene un copolímero con una relación de 92/8 m/m (acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato), la cual es similar a la esperada al iniciar la reacción. Por otra parte, se observa que se alcanza un máximo de % de acrilamida presente en los copolímeros obtenidos para las relaciones 95/5 y 85/15 m/m cuando se emplea el 0,5 % de iniciador.

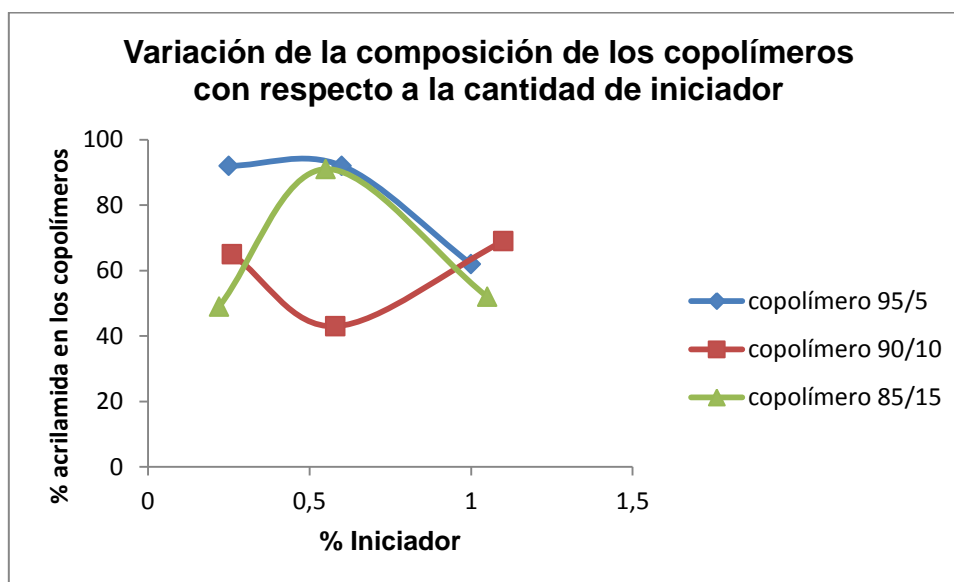


Figura 31. Variación de la composición de los copolímeros sintetizados vía radical libre con respecto a la cantidad de iniciador.

5.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizan con la finalidad de conocer el comportamiento de los polímeros sintetizados cuando son sometidos a elevadas temperaturas. Se emplea para verificar la estabilidad térmica de los polímeros. Para el caso de la poliacrilamida vía aniónica, se realiza la comparación de su estabilidad térmica con la estabilidad térmica de la poliacrilamida comercial; y en el caso de los copolímeros, los diagramas térmicos obtenidos se comparan con los obtenidos por la poliacrilamida comercial y por el poli-2-hidroxietil-metacrilato, por separado. Los resultados obtenidos en los diagramas térmicos de los polímeros empleados como referencia se muestran en la tabla 31 (ver anexo 8 y anexo 9) y los resultados obtenidos en los diagramas térmicos de los polímeros y copolímeros sintetizados se muestran en la tabla 32 (ver de anexo 10 a anexo 13).

Tabla 31. Temperatura de descomposición de los polímeros empleados como referencia durante la síntesis de los polímeros y copolímeros objeto de estudio.

Polímero	Temperatura de descomposición
Poliacrilamida comercial vía radical libre 10% aniónica.	Descompone a partir de 350°C hasta la formación de un producto termoestable.
Poli-2-hidroxietil-metacrilato vía radical libre al 1% m/m con respecto al iniciador (persulfato de sodio).	Descompone a partir de 250°C hasta 550°C.

Tabla 32. Temperatura de descomposición de los polímeros y copolímeros sintetizados.

Polímero/Copolímero	Temperatura de descomposición
Poliacrilamida vía aniónica al 1; 1,5 y 2% m/m con respecto al iniciador (tert-butóxido de litio).	Los tres polímeros descomponen a partir de 300°C hasta la formación de un producto termoestable.
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato vía radical libre al 0,2; 0,5 y 1% m/m con respecto al iniciador (persulfato de sodio) en una relación de 95-5% m/m, repectivamente.	Los tres copolímeros descomponen a partir de 270°C hasta la formación de un producto termoestable.
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato vía radical libre al 0,2; 0,5 y 1% m/m con respecto al iniciador (persulfato de sodio) en una relación de 90-10% m/m, repectivamente.	Los copolímeros sintetizados al 1 y 0,5% m/m con respecto al iniciador descomponen a partir de 250°C hasta la formación de un producto termoestable y el copolímero sintetizado al 0,2% m/m con respecto al iniciador descompone a partir de 270°C hasta la formación de un producto termoestable
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato vía radical libre al 0,2; 0,5 y 1% m/m con respecto al iniciador (persulfato de sodio) en una relación de 85-15% m/m, repectivamente.	Los tres copolímeros descomponen a partir de 270°C hasta la formación de un producto termoestable.

A partir de estos resultados, se puede decir que la estabilidad térmica de los copolímeros es menor que la de la poliacrilamida, lo cual sería lógico que suceda

debido a que la iniciación de la descomposición del poli-2-hidróxietil-metacrilato se da desde los 250°C hasta 550°C, mientras que la descomposición de la poliacrilamida inicia a los 350°C hasta la formación de un producto termoestable. La descomposición de los copolímeros va desde los 250°C-270°C hasta la formación de un producto termoestable, lo que nos indica que la presencia del monómero 2-hidróxietil-metacrilato disminuye la estabilidad térmica de los copolímeros, sin embargo, la presencia del monómero acrilamida se manifiesta por la aparición de un producto termoestable. Con respecto a la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al compararla con la poliacrilamida comercial, se observa que poseen comportamientos térmicos similares.

5.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los diagramas de calorimetría diferencial de barrido son de utilidad para obtener la temperatura de transición vítrea de los polímeros sintetizados, la cual, al compararla con la temperatura de transición vítrea de los polímeros de referencia, nos da una idea de sí el producto que se obtuvo es el deseado.

En la tabla 33 se muestran las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas experimentalmente de los polímeros usados como referencia y en la tabla 34 se muestran las T_g de los productos sintetizados. Como se puede observar, la T_g de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica es del orden de 155°C mientras que la de la poliacrilamida de referencia, la cual es sintetizada vía radicales libres, es de 166°C. Esta diferencia existente entre las temperaturas de transición vítrea puede ser debido a las diferencias existentes entre los métodos empleados entre las síntesis de ambos polímeros. De igual manera se obtuvo que la temperatura de transición vítrea de los copolímeros va desde 156°C hasta 168°C, es decir que ésta es muy similar a la T_g de la poliacrilamida.

Tabla 33. Temperatura de transición vítrea de los polímeros empleados como referencia durante la síntesis de los polímeros y copolímeros objeto de estudio.

Polímero	Temperatura de transición vítrea (°C)
Poliacrilamida comercial vía radical libre 10% aniónica.	166
Poli-2-hidroxietil-metacrilato vía radical libre al 1% m/m con respecto al iniciador.	127

Tabla 34. Temperatura de transición vítrea de los polímeros y copolímeros sintetizados.

Polímero/copolímero	Temperatura de transición vítrea (°C)
Poliacrilamida al 1% m/m iniciador/monómero.	---
Poliacrilamida al 1,5% m/m iniciador/monómero.	---
Poliacrilamida al 2% m/m iniciador/monómero.	155
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 0,2% m/m iniciador/monómero en una relación de 95-5% m/m.	159
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 0,5% m/m iniciador/monómero en una relación de 95-5% m/m.	156
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 1% m/m iniciador/monómero en una relación de 95-5% m/m.	---
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 0,2% m/m iniciador/monómero en una relación de 90-10% m/m.	166
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 0,5% m/m iniciador/monómero en una relación de 90-10% m/m.	159
Copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato al 1% m/m iniciador/monómero en una relación de 90-10% m/m.	168

Copolímero acrilamida-2-hidroxiethyl-metacrilato al 0,2% m/m iniciador/monómero en una relación de 85-15% m/m.	163
Copolímero acrilamida-2-hidroxiethyl-metacrilato al 0,5% m/m iniciador/monómero en una relación de 85-15% m/m.	157
Copolímero acrilamida-2-hidroxiethyl-metacrilato al 1% m/m iniciador/monómero en una relación de 85-15% m/m.	---

5.5. Características de la muestra

La muestra de crudo es de color negro, muy viscosa, posee sedimentos y agua no emulsionada, la cual es turbia y aceitosa. El pH del agua no emulsionada medido empleando papel pH hidryon es de 7. En la tabla 35 se muestra la relación existente entre el agua no emulsionada y el crudo.

Tabla 35. Relación existente entre el agua no emulsionada y crudo en la muestra.

% Agua no emulsionada	% Crudo
35	65

La elevada cantidad de agua no emulsionada presente en la muestra se presume que es debido a que la época del año en la que fue tomada la muestra era una época lluviosa.

La cantidad de sedimentos presente en el agua no emulsionada se determina centrifugando alícuotas de agua. Los resultados se muestran en la tabla 36 presentada a continuación.

Tabla 36. Contenido de sedimentos presente en el agua no emulsionada de la muestra de crudo.

Volumen de agua (ml \pm 0,1 ml)	% Sedimentos (m/v)
7,0	0,42 \pm 0,01
7,0	4,79 \pm 0,07
7,0	0,22 \pm 0,01

A partir de los resultados obtenidos en la tabla 36, se puede decir que la relación de sedimentos existente en el agua no emulsionada presente en la muestra es heterogénea.

Para la determinación de la cantidad de sedimentos y agua emulsionada presente en el crudo, se empleó tolueno, ya que éste tiene la capacidad de formar un azeotropo con el agua, el cual destila como un líquido puro a los 90 °C y, de esta manera, se logra romper la emulsión existente entre el crudo y el agua. La determinación de la cantidad de sedimentos presente en la muestra se obtiene centrifugando la alícuota de crudo tomada y pesando la cantidad de sólidos depositado en el fondo del tubo de centrífuga. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 37 presentada a continuación.

Tabla 37. Relación existente entre la cantidad de sedimentos y agua emulsionada presente en el crudo.

% crudo (m/m)	% sedimentos (m/m)	% agua emulsionada (m/m)
83,2	13,6	3,2
78,9	18,6	2,5
76,6	20,4	3,0

A partir de los resultados mostrados en la tabla 36 y en la tabla 37, se puede observar que la muestra de crudo es heterogénea.

5.6. Ensayos previos con la muestra de crudo

Tomando en cuenta los resultados preliminares de los ensayos con la muestra de crudo (ver tabla 38), se evidencia que la estabilidad de las inversiones de las emulsiones disminuye a medida que aumenta la temperatura aplicada al sistema durante la agitación y que a pH alcalino parecieran ser más estables las emulsiones de crudo en agua.

Tabla 38. Resultados obtenidos durante la realización de los ensayos previos con la muestra de crudo sin presencia de los polímeros sintetizados.

Temperatura (°C)	pH			Observaciones
	4	7	10	En los ensayos en los que ocurre la inversión, estas emulsiones son inestables y se rompen rápidamente, con una distribución de tamaños de gotas no uniforme.
25	D	D	D	
45	C	A	C	
65	A	B	C	

Código de letras empleado:

A: No hubo inversión de la emulsión

B: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

C: Hubo inversión pero con una estabilidad menor a los 5 minutos.

D: Hubo inversión pero con una estabilidad menor a los 10 minutos.

5.7. Ensayos con la muestra bajo la influencia de los polímeros y copolímeros sintetizados

Para determinar que polímero o copolímero sintetizado es el que posee mejores características durante la inversión de las emulsiones de agua en crudo, se realiza una serie de ensayos con la finalidad de observar la influencia de estos productos a diferentes concentraciones, pH y temperaturas. La estrategia de variar un solo parámetro a la vez es para lograr conseguir las condiciones donde ocurra la inversión de la emulsión bajo la influencia de un polímero en particular. Las variables que se toman en consideración para determinar si se forma la emulsión de crudo en agua es la dispersión de gotas de crudo en agua y su distribución de tamaños; y para medir su estabilidad, se empleó el tiempo que tarda en ocurrir la coalescencia de las gotas de crudo en la emulsión.

Estos ensayos se iniciaron empleando la poliacrilamida sintetizada con diferentes relaciones de iniciador/monómero, el cual es un polímero con una elevada hidrofiliidad. Lo que se desea conseguir empleando un polímero con características hidrofílicas es promover que la fase continua sea la acuosa y, de esta manera, lograr que ocurra la inversión de la emulsión. Cabe destacar que para observar la influencia del pH sobre la inversión de la emulsión se empleó carbonato de sodio (Na_2CO_3) para llevar las soluciones a pH alcalino; no se emplea hidróxido de potasio (KOH), por ejemplo, debido a que este ión promueve la formación de emulsiones y lo que se quiere observar es la influencia del pH de la solución y no del ión hidróxilo (HO^-).

Tomando en consideración los diferentes resultados y observaciones (ver tablas 39, 40 y 41) se obtuvo que la poliacrilamida sintetizada al 1 % con respecto al iniciador es el polímero de esta serie con el que se logró la inversión de la emulsión con una mayor estabilidad en el tiempo. Ocurrió la coalescencia de esta emulsión en apenas 6 horas, lo que a nivel de estabilidad de una emulsión es realmente bajo.

También se pudo observar que a medida que aumenta la temperatura aplicada sobre estos sistemas, su estabilidad disminuye hasta, en este caso, el punto en que no se dé la inversión de la emulsión. Además, la inversión de la emulsión más estable se da a pH alcalino, lo cual es acorde con lo encontrado en la literatura, ya que ocurriría la adsorción por medio de puentes de hidrógeno en la interfase agua-crudo por parte del polímero ^{(27), (33)}.

Tabla 39. Influencia de la concentración de la solución de poliacrilamida sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.

Poliacrilamida	Concentración % m/v			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %	A	B	C	El ensayo que presento mayor estabilidad, poseía una distribución de gotas pequeño y bastante uniforme, aunque posee poca cantidad de crudo en la emulsión.
1,5 %	B	B	B	
2 %	A	A	A	

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión pero con una estabilidad menor a los 5 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 5 horas.

Tabla 40. Influencia del pH de la solución de poliacrilamida sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.

Poliacrilamida	Concentración % m/v	pH			Observaciones
1 %	1,5	4	7	10	En el ensayo a pH 10 se observa una mayor cantidad de crudo en la emulsión y las gotas son más pequeñas que las observadas a pH7.
		A	B	C	

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 5 horas.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 6 horas.

Tabla 41. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando poliacrilamida como surfactante.

Poliacrilamida	Concentración % m/v	pH	Temperatura (°C)			Observaciones
1 %	1,5	10	25	45	65	El mejor ensayo fue el realizado a pH10 a una temperatura de 25 °C.
			C	B	A	

Código de letras empleado:

A: No hubo inversión de la emulsión

B: Hubo inversión con una estabilidad de 30 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 6 horas.

Se decidió probar la influencia de un polímero que fuese menos hidrofílico que la poliacrilamida, por lo que se pensó en la síntesis de copolímeros con diferentes relaciones existentes entre acrilamida y 2-hidróxietil-metacrilato. Se mantiene la acrilamida como el monómero mayoritario porque lo que se desea es observar si la adición de pequeñas cantidades de un monómero de cierto carácter hidrofóbico, como lo es el 2-hidróxietil-metacrilato, puede influenciar sobre la inversión de las emulsiones de agua en crudo.

Los resultados obtenidos sobre la inversión de las emulsiones bajo la influencia del copolímero cuya relación entre ambos monómeros es de 95/5 se muestran en las tablas 42, 43 y 44. Tomando en cuenta las observaciones realizadas, este copolímero parece ser menos eficiente que la poliacrilamida a la hora de promover la inversión de la emulsión de agua en crudo.

Hay que tomar en cuenta que las relaciones empleadas entre agua y muestra de crudo durante los ensayos es de 4:1 para el caso de la poliacrilamida y de 8:1 para el caso de los copolímeros. Este cambio de relación entre agua y crudo para el caso de los copolímeros, es debido a que estos productos logran la inversión de mayor cantidad de muestra con el requerimiento de menor cantidad de agua. Se pensó que la viscosidad de la emulsión podía ser muy elevada, así que se decidió aumentar el volumen de agua, por lo que la viscosidad de la emulsión debería disminuir aún más.

El mejor resultado obtenido de la inversión de la emulsión bajo la influencia del copolímero acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato es con el copolímero sintetizado al 1% con respecto al iniciador, una concentración de polímero del 1 % p/v, a pH 7 y temperatura ambiente, el cual fue de apenas 1 hora; su estabilidad es menor que la presentada con poliacrilamida, pero hay mayor cantidad, de manera cualitativa, de crudo presente en la emulsión y con una viscosidad menor, visualmente, que la presentada en el ensayo con la poliacrilamida.

Tabla 42. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida- 2-hidróxi-etilmetacrilato 95/5	Concentración % m/v			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %.	A	D	A	El mejor ensayo presentó una estabilidad de 1 hora, pero se pudo observar que este copolímero tiene la capacidad de emulsionar mayor cantidad de crudo que la observada con la poliacrilamida, con una distribución de tamaño de gotas uniforme.
0,5 %.	A	A	C	
0,2 %.	A	B	C	

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 15 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 30 minutos.

D: Hubo inversión con una estabilidad de 1 hora.

Tabla 43. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida- 2-hidróxi-etilmetacrilato 95/5	Concentración % m/v	pH			Observaciones
		4	7	10	
1 %	1,0	B	C	A	El mejor ensayo fue el realizado a pH7.

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 15 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 1 hora.

Tabla 44. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 como surfactante.

Copolímero acrilamida-2-hidróxi- etilmetacrilato 95/5	Concentración % m/v	pH	Temperatura (°C)			Observaciones
			25	45	65	
1 %	1,0	7	C	A	B	El mejor ensayo observado con este copolímero fue a una concentración del 1%, un pH 7 y una temperatura de 25 °C.

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 15 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 1 hora.

Como se obtuvieron mejores resultados con el copolímero acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato a la hora de lograr la inversión de la emulsión, mas no se consiguió una buena estabilidad en la emulsión obtenida, se procedió a probar dichas inversiones y su estabilidad con un copolímero con una relación mayor de 2-hidróxietil-metacrilato presente en el mismo. Por lo que se procedió a realizar ensayos con la muestra con un copolímero con una relación de 90/10 m/m entre acrilamida y 2-hidróxietil-metacrilato. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 45, 46 y 47. Estos ensayos se realizaron con una proporción existente entre agua y crudo de 8:1 para poder efectuarse una comparación de estos resultados con los obtenidos con el copolímero 95/5.

Tomando en cuenta las observaciones realizadas, se obtuvo que con el copolímero 90/10 sintetizado al 0,5 % con respecto al iniciador la inversión de la emulsión de agua en crudo a pH alcalino, empleando el 0,5 % de concentración en solución acuosa y temperatura ambiente, posee una estabilidad de 72 horas. Es decir, que al aumentar la proporción de 2-hidróxietil-metacrilato en el copolímero, se consiguieron mejores resultados que los conseguidos con poliacrilamida y el copolímero 95/5. Las gotas dispersadas de crudo en agua son bastante pequeñas y, además, se observa que esta emulsión presenta una baja viscosidad cualitativamente (de manera visual).

Tabla 45. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida- 2-hidróxi-etilmetacrilato 90/10	Concentración % m/v			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %.	A	C	C	Por lo que se pudo observar el ensayo que presentó un mejor comportamiento fue el del copolímero sintetizado al 0,5 % con una concentración de la solución del 0,5 %.
0,5 %.	D	B	B	
0,2 %.	B	B	D	

Código de letras empleado:

A: No hubo inversión de la emulsión.

B: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

C: Hubo inversión con una estabilidad menor a los 5 minutos.

D: Hubo inversión con una estabilidad de 30 minutos.

Tabla 46. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida-2-hidróxi- etilmetacrilato 90/10	Concentración % m/v	pH	Observaciones
0,5 %	0,5	4 7 10 B A C	El mejor ensayo fue el realizado a pH 10, el cual presentó una estabilidad de 72 horas, con gotas muy finas con una distribución de tamaño muy uniforme.

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión con una estabilidad de 30 minutos.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 24 horas.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 72 horas.

Tabla 47. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 90/10 como surfactante.

Copolímero acrilamida-2- hidróxi- etilmetacrilato 90/10	Concentración % m/v	pH	Temperatura (°C)			Observaciones
			25	45	65	
0,5 %	0,5	10	C	B	A	A medida que se aumenta la temperatura del ensayo, la calidad y estabilidad de la emulsión disminuye.

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad menor a los 30 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 72 horas.

Como se mejoró significativamente los resultados obtenidos durante la inversión de la emulsión de agua en crudo con el aumento de la proporción de 2-hidróxi-etil-metacrilato en el copolímero, se procedió a realizar ensayos con un copolímero que presente mayor proporción de 2-hidróxi-etil-metacrilato, el cual posee una relación 85/15 m/m existente entre acrilamida y 2-hidróxi-etil-metacrilato.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 48, 49 y 50, en los cuales se evidencia que al aumentar la proporción de 2-hidróxietil-metacrilato en el copolímero sigue ocurriendo la inversión de las emulsiones pero disminuye significativamente su estabilidad en el tiempo. La mejor emulsión conseguida sólo posee una estabilidad de 3 horas, la cual se consiguió con el copolímero sintetizado al 1 % con respecto al iniciador. Además, la concentración de la solución de copolímero empleada en este ensayo es del 1,5 %, la cual, es mayor que la usada en los mejores resultados obtenidos con los otros copolímeros.

Tabla 48. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 85/15 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida-2- hidróxi- etilmetacrilato 85/15	Concentración % m/v			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %	A	C	D	El ensayo que mostró mayor estabilidad, presentó la formación de gotas finamente divididas con una distribución uniforme. En general, los ensayos fueron muy poco estables y las gotas eran muy grandes.
0,5 %	B	A	A	
0,2 %	A	A	C	

Código de letras:

A: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 15 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 1 hora.

D: Hubo inversión con una estabilidad de 3 horas.

Tabla 49. Influencia del pH de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 85/15 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, una concentración y una agitación constante de 1000 rpm.

Copolímero acrilamida-2- hidróxi- etilmetacrilato 85/15	Concentración % m/v	pH			Observaciones
		4	7	10	
1 %	1,5	A	C	B	El mejor ensayo fue el realizado a pH 7, el cual presentó una estabilidad de 3 horas, con una distribución de tamaño de gotas grande.

Código de letras:

A: Hubo inversión pero con una estabilidad menor a 30 minutos.

B: Hubo inversión pero con una estabilidad menor a 1 hora.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 3 horas.

Tabla 50. Influencia de la temperatura sobre la inversión de las emulsiones a una concentración, pH y agitación constante de 1000 rpm empleando copolímero con una relación entre monómeros de 85/15 como surfactante.

Copolímero acrilamida-2- hidróxi- etilmetacrilato 85/15	Concentración % m/v	pH	Temperatura (°C)			Observaciones
			25	45	65	
1 %	1,5	7	C	A	B	Al aumentar la temperatura del ensayo, la calidad y estabilidad de la emulsión disminuye.

Código de letras:

A: No hubo inversión.

B: Hubo inversión pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 3 horas.

Al realizar la comparación de todos los resultados obtenidos durante los ensayos efectuados de inversión de emulsiones de agua en crudo, el polímero que promovió la emulsión con mayor estabilidad, con una viscosidad aparente bastante baja, empleando una baja concentración de solución polimérica, lo que abarata los costos a nivel práctico, fue el copolímero 90/10 sintetizado al 0,5 % m/m con respecto al iniciador. Al parecer este copolímero tiene el grado hidrofílico e hidrofóbico, encontrado en esta investigación, más adecuado para promover la formación de emulsiones de crudo en agua.

VI. CONCLUSIONES

- Para la síntesis de la poliacrilamida vía aniónica se obtienen mejores rendimientos al aumentar la temperatura de reacción a expensas de la obtención de polímeros con pesos moleculares bajos.
- El mejor método sintético conseguido en esta investigación para los copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato es vía radicales libres, ya que vía aniónica se obtienen rendimientos muy bajos.
- En general, a medida que se aumenta la temperatura aplicada en los ensayos para la inversión de emulsiones de agua en crudo, se desestabiliza la emulsión de crudo en agua obtenida.
- Los polímeros y copolímeros estudiados mostraron un mejor comportamiento cuando se trabajó las emulsiones a pH neutro y alcalino.
- El polímero que presentó mejores resultados durante su estudio sobre la inversión de emulsiones de agua en crudo fue el copolímero 90/10 m/m acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato sintetizado al 0,5 % con respecto al iniciador.

VII. RECOMENDACIONES

- Sintetizar copolímeros manteniendo como matriz la acrilamida con otros monómeros que posean grupos funcionales amidas N,N-sustituidas, como por ejemplo, la N,N-dimetil-acrilamida o la N,N-dietil-acrilamida, con la finalidad de observar la influencia de grupos amidos sustituidos sobre la inversión de las emulsiones de agua en crudo.
- Observar la estabilidad de las emulsiones obtenidas empleando frascos sellados, con la finalidad de poder medir el tiempo en que tardan ambas fases, acuosa y oleica, en separarse. De esta manera se posee un mejor criterio para determinar la estabilidad de dichas emulsiones.
- Estudiar el efecto de la concentración de diferentes sales, como por ejemplo cloruro de sodio (NaCl), sobre la inversión de las emulsiones de agua en crudo. Determinar el efecto de la fuerza iónica sobre la inversión de las emulsiones.
- Mediante un estudio de viscosidad determinar la viscosidad en las emulsiones de crudo en agua.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Madrid, M. y Cataldi, A. *Caracterización de fosas petroleras y sitios contaminados por crudo a través de métodos geofísicos y sensores geoquímicos in situ*. Sociedad Venezolana de Ingenieros Geofísicos. XI Congreso Venezolano de Geofísica, 2002.
2. Aranberri, I., Binks, B. P., Clint, J. H. y Fletcher, P. D. I. *Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 7 (3), 2006, 211-231.
3. Rondón-González, M., Sadtler, V., Choplin, L. y Salager, J.-L. *Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition: Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio*. Physicochem. Eng. Aspects, 288, 2006, 151-157.
4. Selley, R. C. *Elements of petroleum geology*. W. H. Freeman and Company, New York, 1985.
5. Hunt, J. M. *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company, New York, 1979.
6. Tissot, B. P. y Welte, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berling Heidelberg, 1984.
7. <http://www.textoscientificos.com/petroleo/el-petroleo> consultada en 04/10.
8. Salager, J.-L. *Uso de los surfactantes en la industria petrolera*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S350-A, 1991.
9. Schechter, R. S. *Oil well stimulation*. Prentice Hall, New Jersey, 1992.
10. Rodríguez-Valverde, M. A., Cabreiro-Vílchez, M. A., Páez-Dueñas, A. y Hidalgo-Álvarez, R. *Stability of highly charged particles: Bitumen-in-water dispersions*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 222, 2003, 233-251.

11. Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. y Lindman, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, New York. 2nd ed., 2002.
12. Becher, P. *Emulsiones: Teoría y práctica*. Blume, 1ra ed. en español, 1972.
13. Salager, J.-L. *Formulation concepts for the emulsion maker*. Marcel Dekker, New York, 2000.
14. Paruta, E. *Emulsiones geles. Influencia de la formulación y fracción de fase dispersada sobre sus propiedades reológicas y estabilidad*. Tesis de Grado. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela, 2008.
15. Acuña M., M. S. y Montes A., G. *Elementos introductorios sobre tensoactivos en solución y la fabricación de emulsiones*. Pontificia Universidad Católica de Chile. <http://cabierta.uchile.cl/revista/26/articulos/pdf/edu4.pdf> consultada en 04/10.
16. Henríquez G., M. J. *Efecto de las variables de formación y formulación de emulsiones de bitumen en agua*. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela, 2000.
17. Hamaker, H. C. *The London-van der Waals attraction between spherical particles*. *Physica*, 4, 1937, 1058-1072.
18. Salager, J.-L. *Formulación: HLB, PIT, R de Winsor*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S210-A, 1998.
19. Salager, J.-L. *Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte. Parte B: Propiedades de las emulsiones y su medición*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S747-B, 1999.
20. Salager, J.-L. *Doble capa eléctrica interfacial*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S610-A, 1998.
21. Adamsom, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley & Sons, New York. 6th ed., 1997.
22. Clowes, G. H. A. *Action of antagonistic electrolytes on emulsions and living cells*. *J. Phys. Chem.* 9,1058, 407-451.

23. Salager, J.-L. *Surfactantes en solución acuosa*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S201-A, 1993.
24. Rondón-González, M., Sadtler, V., Choplin, L. y Salager, J.-L. *Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition. Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water–oil ratio*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 288, 2006, 151–157.
25. Salager, J.-L. *Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S122-N, 2002.
26. Salager, J.-L. y Fernández, Á. *Surfactantes. I. Generalidades. II. Materias primas*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S301-PP, 2004.
27. Salager, J.-L. y Fernández, A. *Surfactantes. III. Surfactantes aniónicos*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S302-PP, 2004.
28. Fernández, Á., Salager, J.-L. y Scorzza, C. *Surfactantes. IV. Surfactantes noiónicos*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S303-PP, 2004.
29. Salager, J.-L. y Fernández, Á. *Surfactantes. V. Surfactantes catiónicos. VI. Otros Surfactantes*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S304-PP, 2004.
30. Salager, J.-L. *Surfactantes: Tipos y usos*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S300-A, 2002.
31. Salager, J.-L. *El mundo de los surfactantes*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S311-A, 1992.
32. Katime, I., Quintana, J. R. y Villacampa, M. *Micelas*. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2), 2003, 123-151.
33. Rosen, M. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Wiley-Interscience, 2004.
34. Anton de S., R. E. *Tensión interfacial*. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. CUADERNO FIRP S203-A, 2005.
35. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/introduccion> consultada en 04/10.

36. Billmeyer, F. W. *Ciencia de los polímeros*. Editorial REVERTÉ, S. A., ed. en español, 1975.
37. Fernández, I. J. *Polímeros en solución y aplicaciones de los polímeros en la industria petrolera*. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fernandez.pdf> consultada en 04/10.
38. Córdova C., M. C. *Adsorción de poliacrilamidas hidrofólicamente modificadas sobre sustratos silíceos. Impacto en la mojabilidad*. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela, 2003.
39. Brito, A. *Estudio de la influencia del porcentaje de hidrólisis, pH, peso molecular y salinidad en el entrecruzamiento de poliacrilamida con fructuosa*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela, 2008.
40. Teodorescu, M. y Matyjaszewski, K. *Atom transfer radical polymerization of (meth)acrylamides*. *Macromolecules*. 32, 1999, 4826-4831.
41. Gur'eva, L. L., Tkachuk, A. I., Dzhavadyan, E. A., Estrina, G. A., Surkov, N. F., Sulimenkov, I. V. y Rozenberg, B. A. *Kinetics and mechanism of the anionic polymerization of acrylamide monomers*. *Polymer Science, Ser. A*, 49 (9), 2007, 987–999.
42. Schwindeman, J. A., Dover, Troy B., Morrison, Robert C. y Kamienski, Conrad W. *Preparation of lithium alkoxides*. United States Patent, 1994. <http://www.freepatentsonline.com/5276219.html> consultada en 04/10.
43. Vogel, A. I. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*. Longman Scientific & Technical, London, 5th ed., 1989.
44. Caulfield, M., Hao, X. y Oiao, G. *Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamides*. *Polymers*, 44, 2003, 1331-1337.
45. Inchausti, I. Sasia, P. M. y Katime, I. *Floculantes poliméricos no iónicos obtenidos en emulsión inversa: Síntesis y caracterización*. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/inchausti.pdf> consultada en 06/11.

46. Emmons, W. D. y Stevens, T. E. *Acrylamide copolymer thickener for aqueous systems*. United States Patent, 1981. <http://www.wikipatents.com/US-Patent-4395524/acrylamide-copolymer-thickener-for-aqueous-systems>.
47. Tudorachi, N. y Lipsa, R. *Copolymers based on poly(vinyl alcohol) and acrylamide*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8 (2), 2006, 659 – 662.
48. http://es.wikipedia.org/wiki/San_Tom%C3%A9 consultada en 06/11.
49. <http://maps.google.com/> consultada en 06/11.
50. Mark, J. *Polymer data handbook*. Oxford University Press, Inc. 1999.

IX. ANEXOS

Anexo 1. Cálculo del rendimiento experimental del tert-butóxido de litio.

tert-butóxido de litio: $M = 80,06 \text{ g/mol}$

Litio: $M = 6,94 \text{ g/mol}$

$$0,4962 \text{ g} \times \frac{80,06 \text{ g/mol}}{6,94 \text{ g/mol}} = 5,7242 \text{ g teóricos}$$

Como se obtuvieron 3,2922 g de tert-butóxido de litio, el rendimiento experimental es el siguiente:

$$\frac{3,2922 \text{ g experimentales}}{5,7242 \text{ g teóricos}} = 57,5 \% \text{ Rendimiento}$$

Anexo 2. Cálculo de rendimiento experimental de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica.

Tomamos como ejemplo la poliacrilamida sintetizada al 1 % m/m con respecto al iniciador.

Masa acrilamida = 1,0062 g

Como se obtuvieron 0,9015 g de poliacrilamida, el rendimiento experimental es el siguiente:

$$\frac{0,9015 \text{ g experimentales}}{1,0062 \text{ g teóricos}} = 89,59 \% \text{ Rendimiento}$$

Anexo 3. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida usada como referencia.

Concentración (g/ml \pm 0,0001g/ml)	Viscosidad relativa (ml/g \pm 1 ml/g)
0,0301	409
0,0241	375
0,0181	363
0,0120	340

Anexo 4. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1% m/m iniciador/monómero.

Concentración (g/ml \pm 0,0001g/ml)	Viscosidad relativa (ml/g)
0,0207	12,00 \pm 0,01
0,0182	11,28 \pm 0,01
0,0146	10,29 \pm 0,01
0,0117	9,28 \pm 0,02

Anexo 5. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1,5% m/m iniciador/monómero.

Concentración (g/ml \pm 0,0001g/ml)	Viscosidad relativa (ml/g)
0,0282	9,24 \pm 0,01
0,0226	8,30 \pm 0,01
0,0181	7,40 \pm 0,02
0,0159	6,26 \pm 0,02

Anexo 6. Datos empleados para la elaboración de la curva empleada para la obtención de la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 2% m/m iniciador/monómero.

Concentración (g/ml \pm 0,0001g/ml)	Viscosidad relativa (ml/g)
0,0203	9,59 \pm 0,01
0,0178	8,47 \pm 0,01
0,0143	6,96 \pm 0,02
0,0126	6,11 \pm 0,02

Anexo 7. Cálculo del peso molecular viscosimétrico de la poliacrilamida usada como referencia.

A partir de los datos mostrados en el anexo 1 se construye una curva (figura 27) para obtener la viscosidad. Luego, mediante uso de la ecuación de Mark-Houwink (Ec. 7), se obtiene el peso molecular haciendo uso de las constantes de Mark-Houwink.

$$\eta = k.[Mv]^a \quad (7)$$

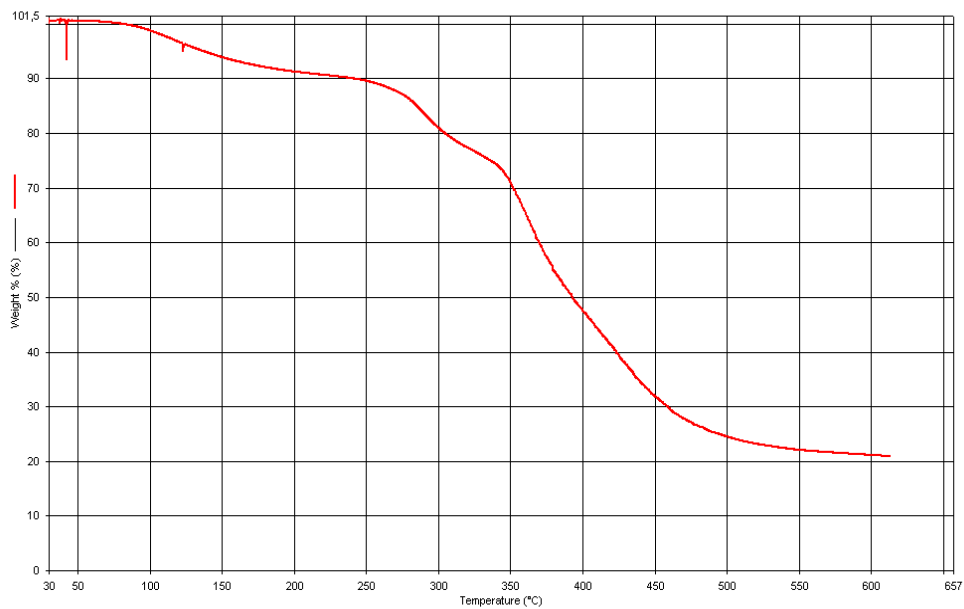
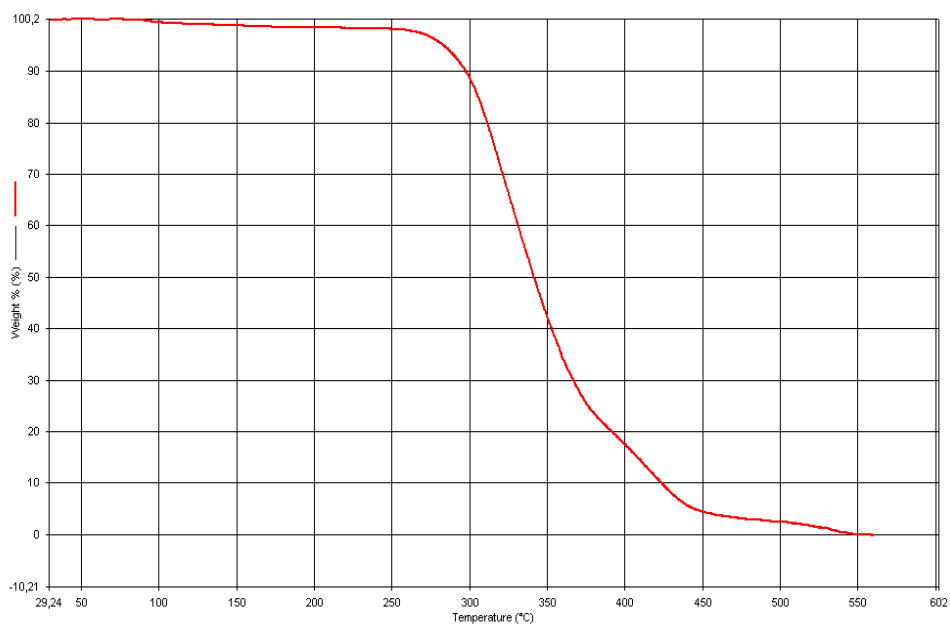
Despejando la ecuación 7 se tiene:

$$M = 10^{(\log[\eta] - \log[k])/a} \quad (8)$$

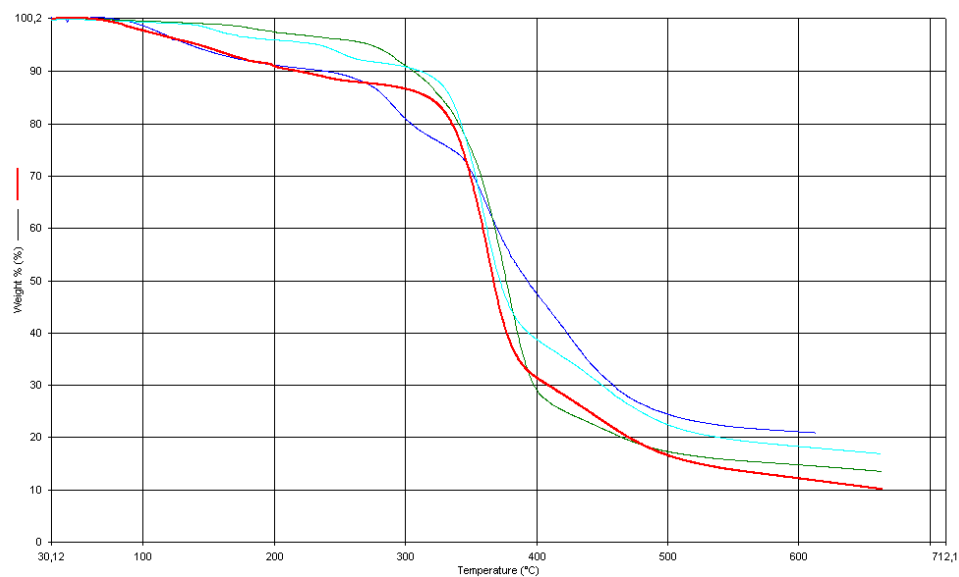
Sustituyendo los valores en la ecuación 8 se tiene:

$$M = 10^{(\log[295] - \log[0,65 \times 10^{-2}])/0,82}$$

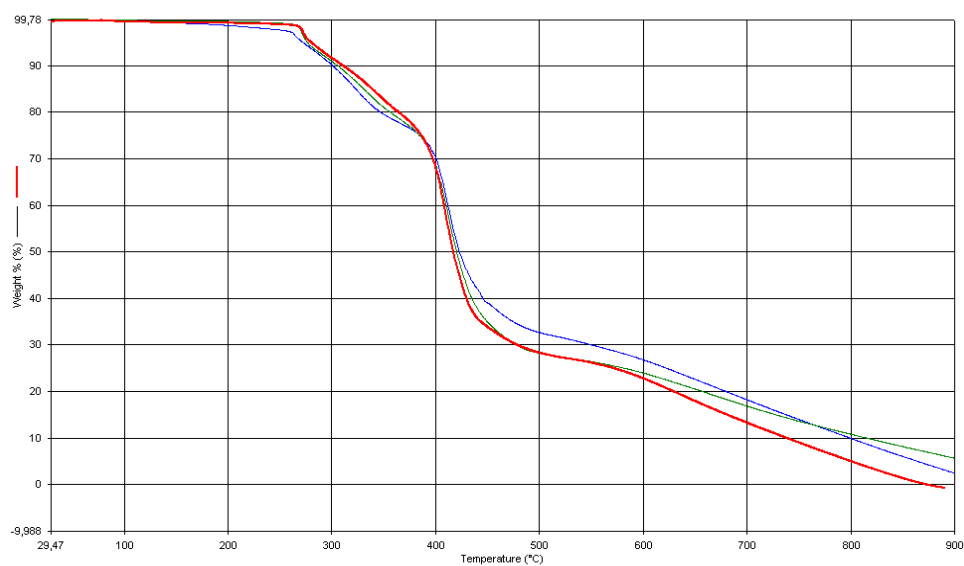
$$M = 480.000 \text{ g/mol}$$

Anexo 8. Análisis termogravimétrico de la poliacrilamida usada como referencia.**Anexo 9. Análisis termogravimétrico del poli-2-hidróxietil-metacrilato usado como referencia.**

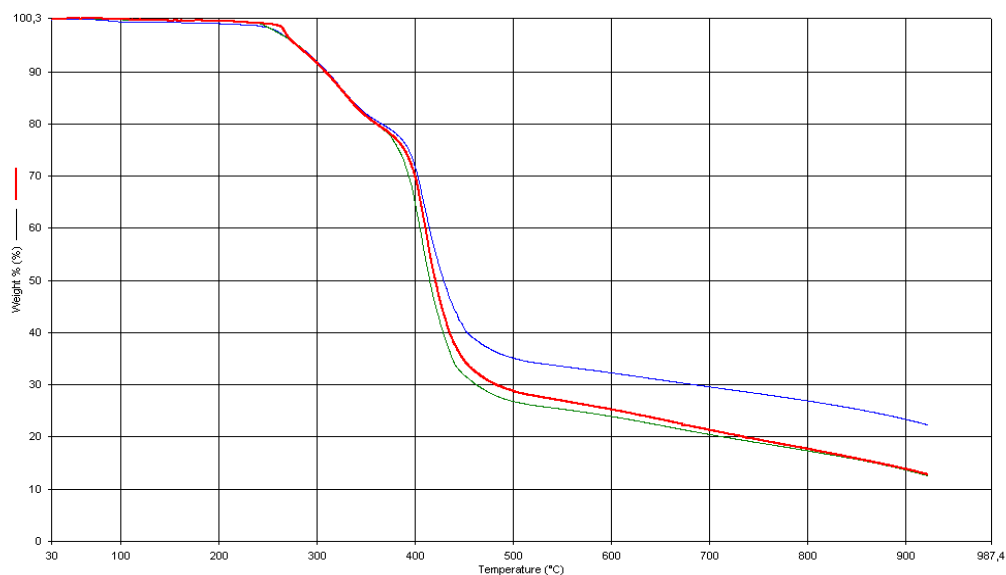
Anexo 10. Análisis termogravimétricos de los diferentes productos poliácridamida obtenidos vía aniónica y su comparación con la poliácridamida usada como referencia.



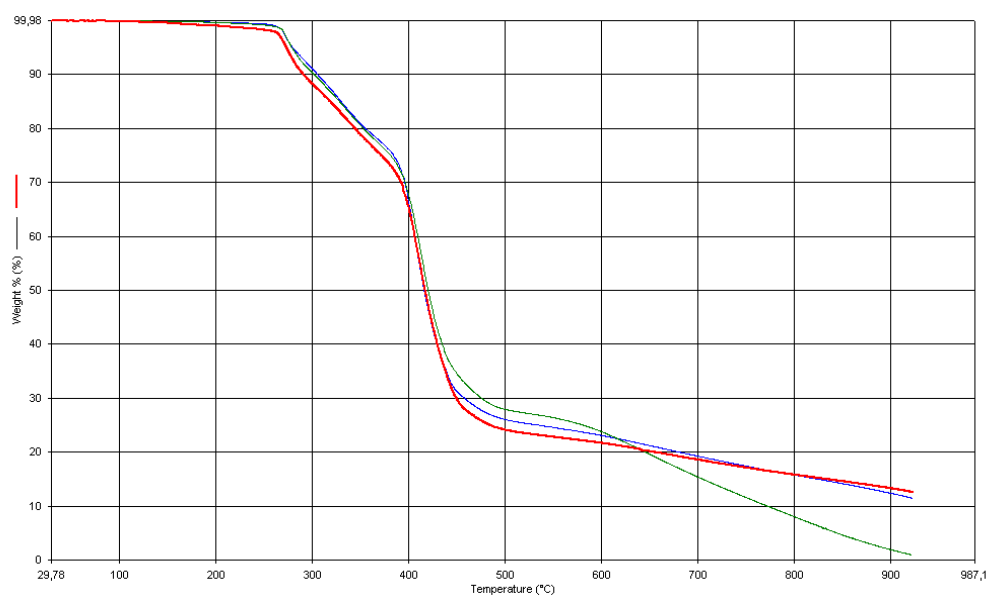
Anexo 11. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato 95/5 obtenidos vía radical libre.



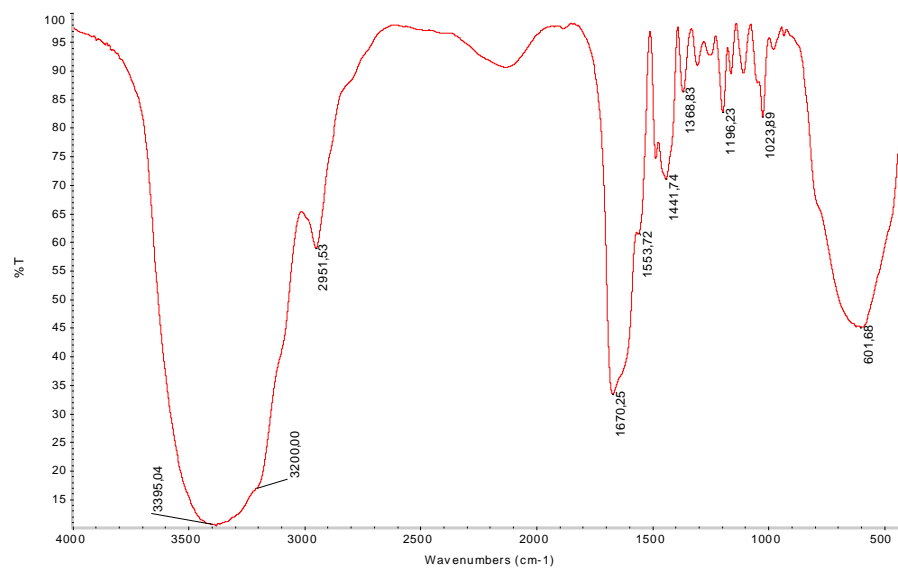
Anexo 12. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxiethyl-metacrilato 90/10 obtenidos vía radical libre.



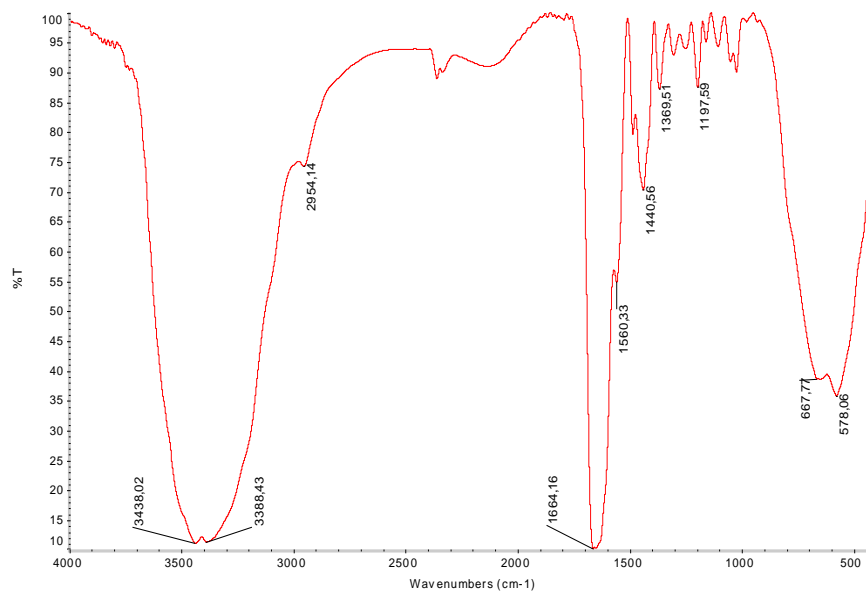
Anexo 13. Análisis termogravimétricos de los diferentes copolímeros acrilamida-2-hidróxiethyl-metacrilato 85/15 obtenidos vía radical libre.



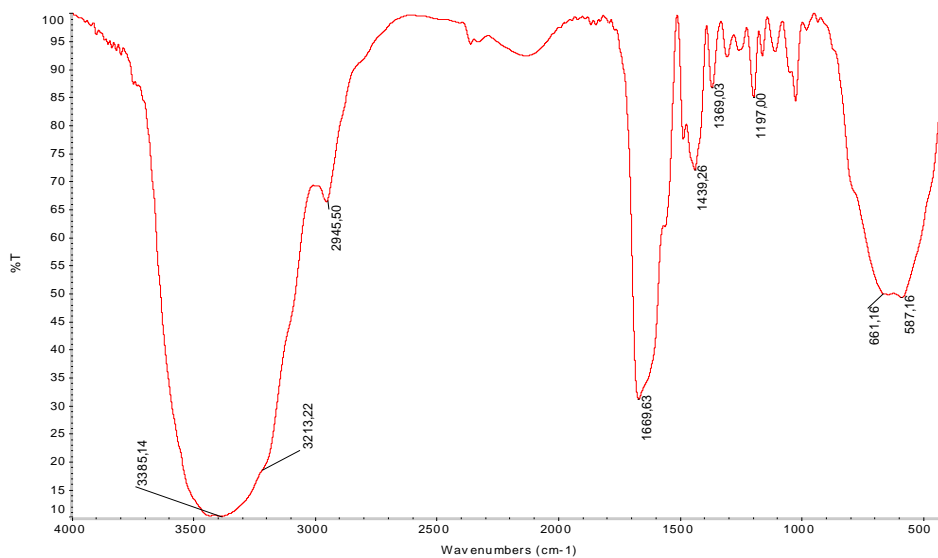
Anexo 14. Espectro infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1 % m/m con respecto al iniciador.



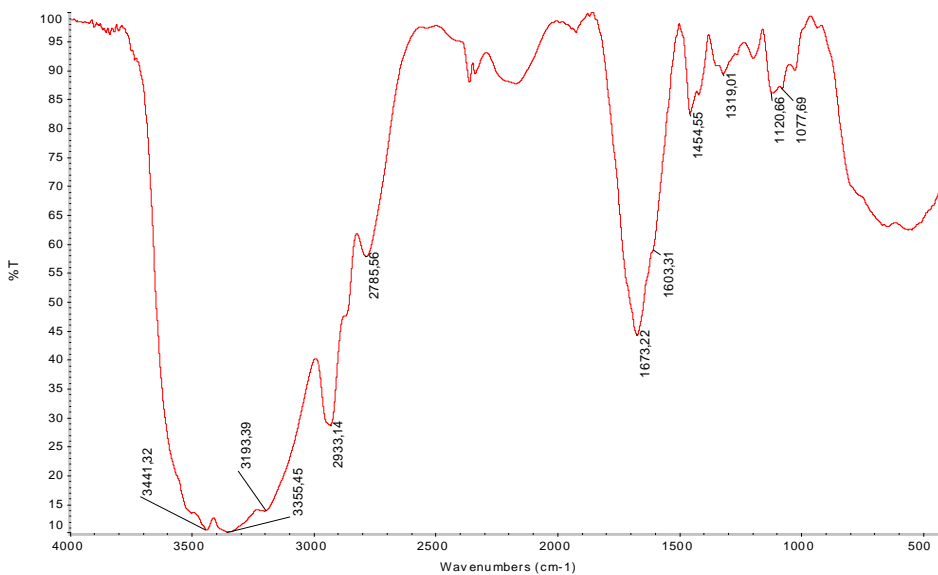
Anexo 15. Espectro infrarrojo de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1,5 % m/m con respecto al iniciador.



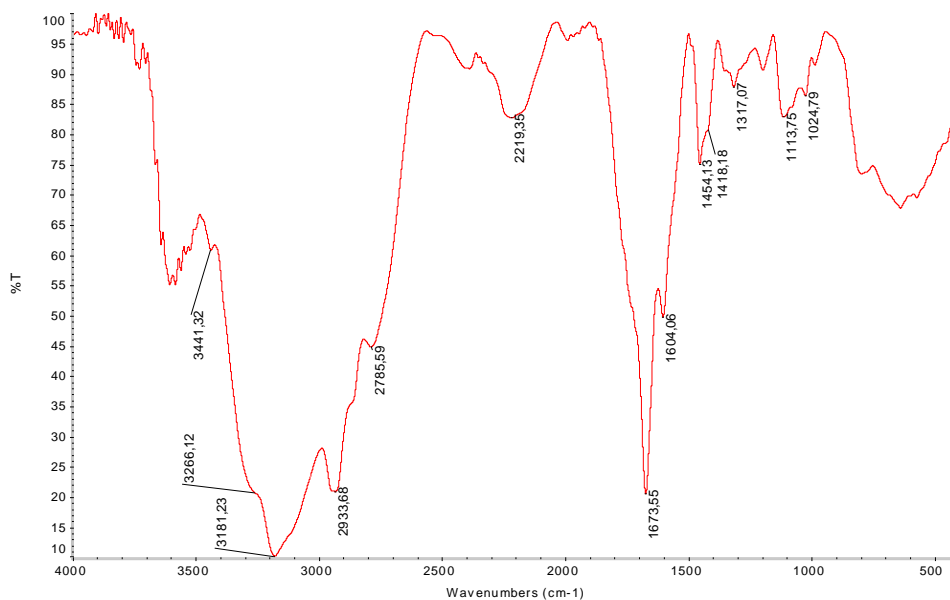
Anexo 16. Espectro infrarrojo de la poli(acrilamida sintetizada vía aniónica al 2 % m/m con respecto al iniciador.



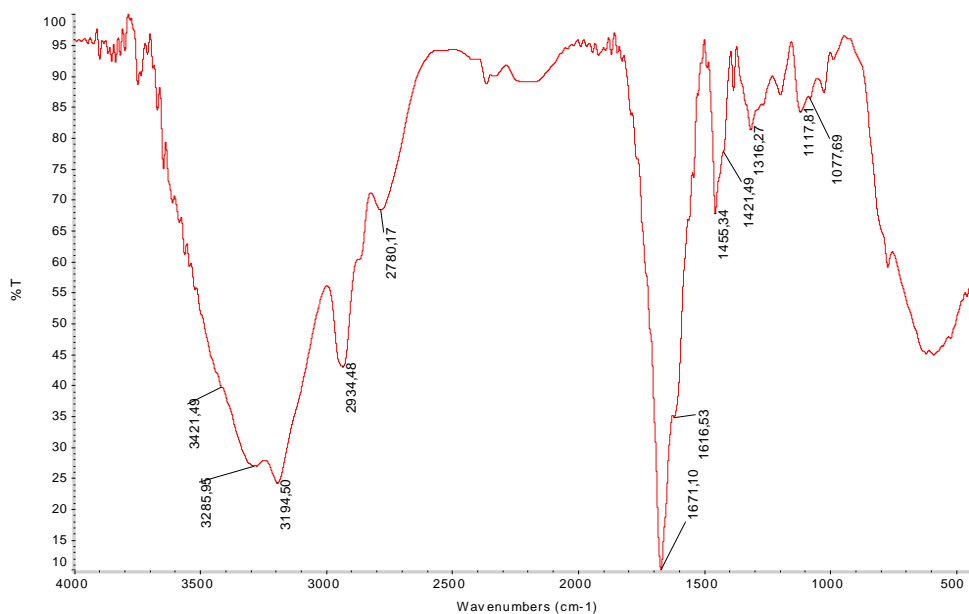
Anexo 17. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.



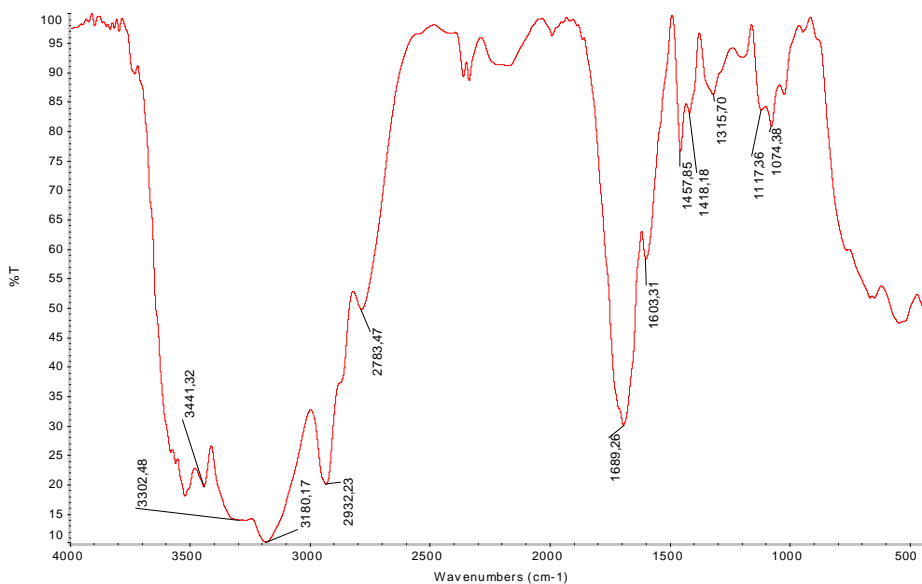
Anexo 18. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxiel-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.



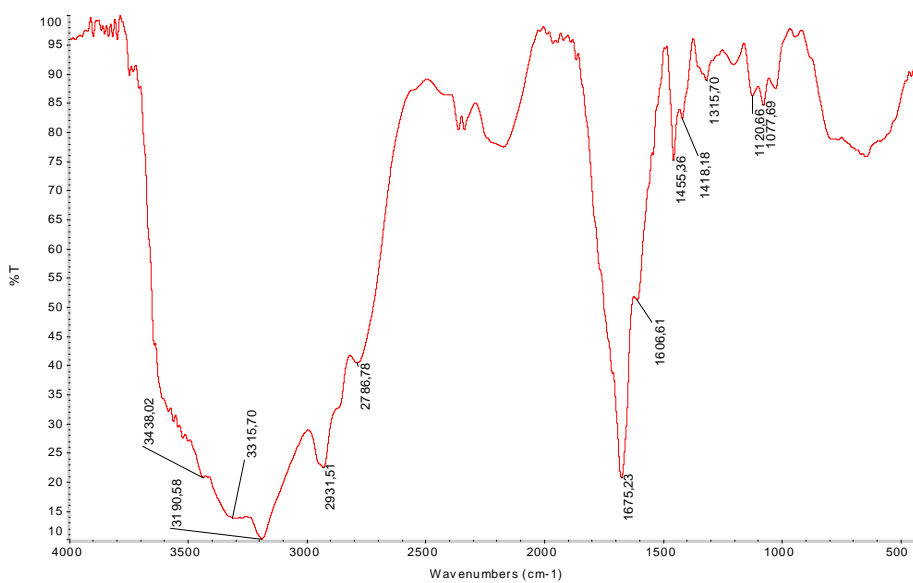
Anexo 19. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxiel-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.



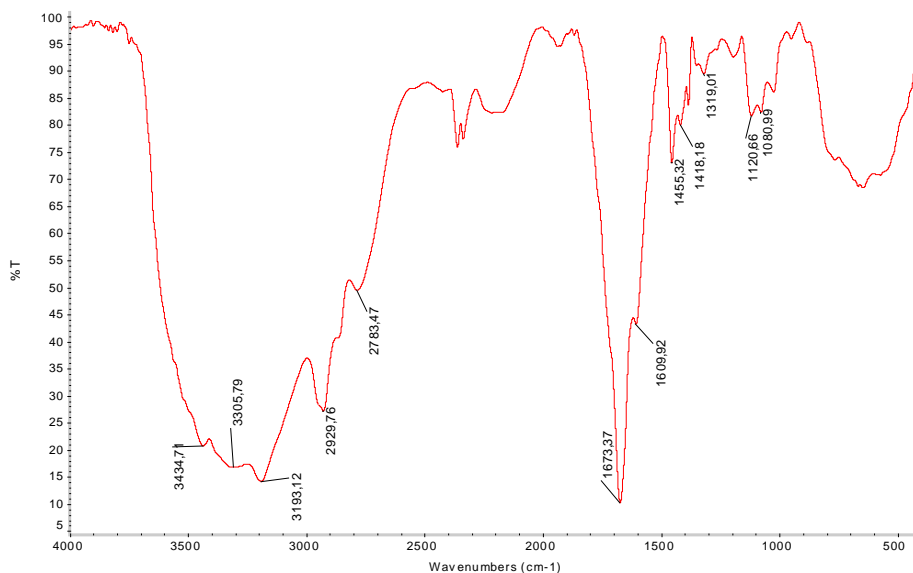
Anexo 20. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.



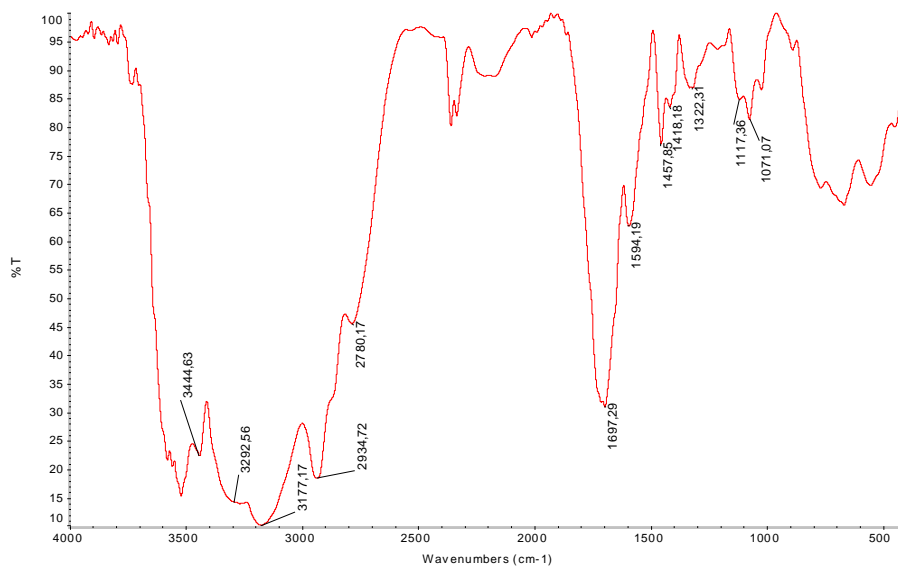
Anexo 21. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.



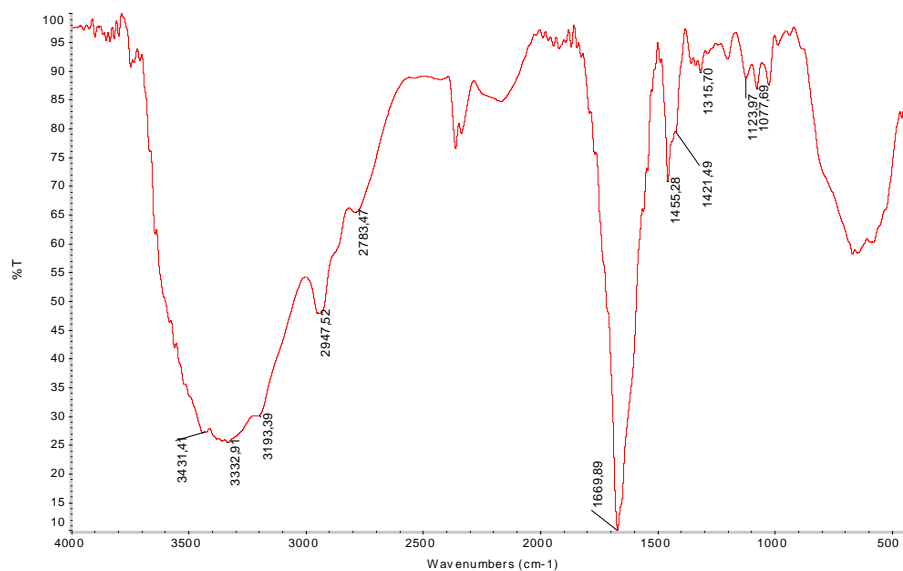
Anexo 22. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.



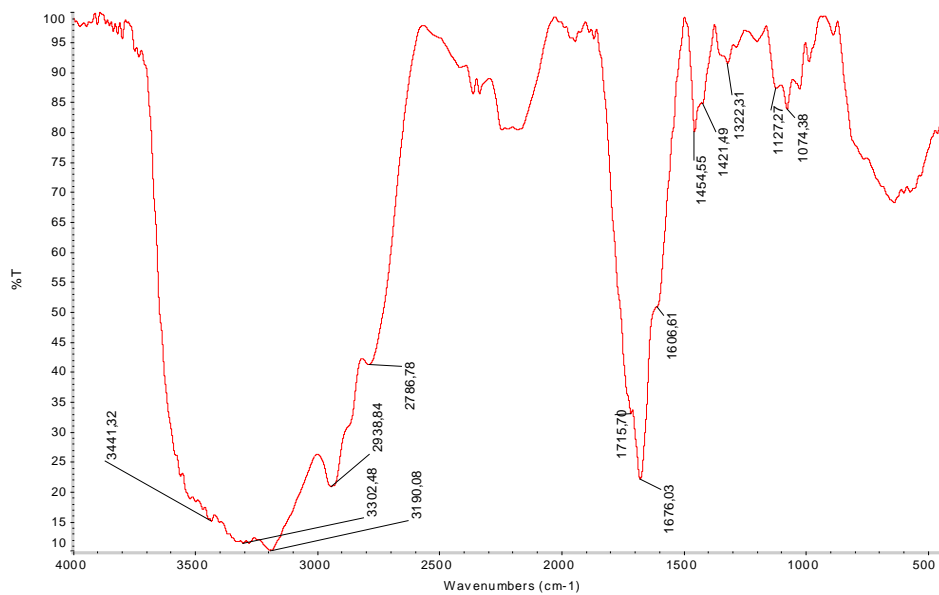
Anexo 23. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxiethyl-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador.



Anexo 24. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador.



Anexo 25. Espectro infrarrojo del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 0,2 % m/m con respecto al iniciador.



Anexo 26. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia de la poliacrilamida sintetizada vía aniónica al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,5 % m/v, pH 10 y temperatura de 25 °C.

La foto 1 fue tomada después de detener la agitación, la foto 2 fue tomada a los 5 minutos, la foto 3 fue tomada a los 15 minutos, la foto 4 fue tomada a los 30 minutos, la foto 5 fue tomada 1 hora después y la foto 6 fue tomada a las 6 horas.

Foto 1.



Foto 2.



Foto 3.



Foto 4.



Foto 5.



Foto 6.



Anexo 27. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 95/5 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,0 % m/v, pH 7 y temperatura de 25 °C.

La foto 1 fue tomada después de detener la agitación, la foto 2 fue tomada a los 5 minutos, la foto 3 fue tomada a los 15 minutos, la foto 4 fue tomada a los 30 minutos y la foto 5 fue tomada 1 hora después.

Foto 1.



Foto 2.



Foto 3.



Foto 4.



Foto 5.



Anexo 28. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietil-metacrilato 90/10 m/m sintetizado vía radical libre al 0,5 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 0,5 % m/v, pH 10 y temperatura de 25 °C.

La foto 1 fue tomada después de detener la agitación, la foto 2 fue tomada 1 hora después, la foto 3 fue tomada a las 18 horas, la foto 4 fue tomada a las 24 horas, la foto 5 fue tomada a las 48 horas y la foto 6 fue tomada 72 horas después.

Foto 1.



Foto 2.



Foto 3.



Foto 4.



Foto 5.



Foto 6.



Anexo 29. Fotos del ensayo con la muestra de crudo bajo la influencia del copolímero acrilamida/2-hidróxietyl-metacrilato 85/15 m/m sintetizado vía radical libre al 1 % m/m con respecto al iniciador a una concentración del 1,5 % m/v, pH 7 y temperatura de 25 °C.

La foto 1 fue tomada después de detener la agitación, la foto 2 fue tomada a los 5 minutos, la foto 3 fue tomada a los 15 minutos, la foto 4 fue tomada a los 30 minutos, la foto 5 fue tomada 1 hora después y la foto 6 fue tomada a las 3 horas.

Foto 1.



Foto 2.



Foto 3.



Foto 4.



Foto 5.



Foto 6.

